


KATHERINE & ROBERT
LOESER THEIR BOOK



DIE

CHEMIE DES PYRIDINS

UND SEINER

DERIVATE.



DIE

CHEMIE DES PYRIDINS

UND SEINER

DERIVATE.

UNTER

BENUTZUNG EINES MANUSCRIPTES

DES

DR. ARTHUR CALM,

weil. Privatdocent zu Zürich,

HERAUSGEGEBEN

VON

DR. KARL VON BUCHKA,

a. o. Professor an der Universität zu Göttingen.

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1889 — 1891.

VORREDE.

Das vorliegende Werk ist dem Wunsche entsprungen, durch eine möglichst vollständige Sammlung und Bearbeitung aller auf das Pyridin und seine Derivate Bezug habenden Arbeiten einen Ueberblick über dieses ganze, in mehrfacher Hinsicht so wichtige Gebiet, und eine systematische Zusammenstellung aller einschlägigen Einzelangaben zu schaffen, wie sie von den auf diesem Gebiete arbeitenden Chemikern bei der ausserordentlich grossen, in zahlreichen deutschen und ausländischen Zeitschriften zerstreut sich findenden Literatur oft schon als ein Bedürfniss empfunden worden ist.

Bei Beginn der Arbeit lagen an solchen Werken, welche auf die Chemie der Pyridinverbindungen Bezug nehmen, nur vor: O. Jacobsen's Artikel über die „Alkaloïde“ in Trewendt's Encyklopädie der Naturwissenschaften (1882); ferner Husemann-Hilger's „Pflanzenstoffe“ (1882/84); Metzger's „Pyridin, Chinolin und deren Derivate“ (1885); sowie Hesekiel's „Die Pyridinbasen in der chemischen Literatur“ (1886). Während der Bearbeitung dieses Buches ist die einschlägige Literatur dann noch vermehrt worden durch Philip, „Das Pyridin und seine nächsten Derivate“ (1889); Reissert, „Das Chinolin und seine Derivate“ (1889); Pictet's „La constitution chimique des alcaloïdes végétaux“ (1888), sowie die in Beilstein's „Handbuch der organischen Chemie“ (1890), Theil III, sich findenden Angaben. Während

indessen die vorliegenden Werke sich theils mit Einzelabschnitten des gesammten Gebietes beschäftigen, theils auch, entsprechend ihrer eigentlichen, ganz anderen Aufgabe, eine übersichtliche Zusammenstellung des gesammten Gebietes nicht bringen, hat der Verfasser es bei dem engen Zusammenhange zwischen den Pyridinverbindungen einerseits und den Chinolin- und Isochinolinverbindungen, sowie den complicirter zusammengesetzten Chinolinderivaten andererseits für nothwendig erachtet, alle diese Verbindungen einer einheitlichen systematischen Bearbeitung zu unterwerfen.

Diese Arbeit ist, wenigstens bei dem die Pyridinverbindungen behandelnden Abschnitte, dadurch unterstützt worden, dass auf Vorschlag und durch Vermittelung des Herrn Geh. Rath Professor Dr. Victor Meyer zu Heidelberg ein von dem am 22. Januar 1885 leider zu früh für die Wissenschaft dahin geschiedenen Privatdocenten Dr. Arthur Calm zu Zürich hinterlassenes Manuscript über „die Chemie der Pyridinderivate" [vgl. Ber. der deutsch. chem. Ges. (1885) 18, Ref. 835 bis 837] theilweise verwerthet werden konnte, und ist der Verfasser für die bereitwillige Ueberlassung des Manuscriptes der Familie des weil. Herrn Dr. Calm zu besonderem Danke verpflichtet.

Bei dem letzten Abschnitte, den „Abkömmlingen des Pyridins von unbekannter Zusammensetzung" (den natürlich vorkommenden Pflanzenbasen), hat der Verfasser sich im Wesentlichen auf die Angabe derjenigen Reactionen beschränkt, aus welchen sich ein Zusammenhang dieser Basen mit der Pyridinreihe ergiebt. Insonderheit ist von einer vollständigen Zusammenstellung der zahlreichen Salze und Doppelsalze, sowie einfacher, für die Aufklärung der Constitution vorläufig noch bedeutungsloser Substitutionsderivate Abstand genommen, da hierüber sehr vollständige Angaben sich in Jacobsen's oben angeführtem Artikel über die Alkaloïde, sowie in Beilstein's Handbuch finden.

Da gerade in den letzten Jahren die Aufmerksamkeit und das Interesse der Chemiker sich in erhöhtem Maasse dem in dem vorliegenden Buche behandelten Gebiete zugewandt hat, und insonderheit auch die theoretischen Anschauungen über die Constitution

des Pyridins, Chinolins und Isochinolins noch im Fluss begriffen sind, so hat es nicht ausbleiben können, dass manche Angaben des Buches noch während des Druckes durch neuere Arbeiten überholt worden sind. Um auch diese Arbeiten so weit es möglich war zu berücksichtigen, ist am Schlusse des Buches eine Reihe von Nachträgen angefügt worden.

Wenn auch bei der Bearbeitung des Buches eine möglichst vollständige Berücksichtigung des gesammten Gebietes angestrebt wurde, so werden doch bei dem gewaltigen Umfange der einschlägigen Literatur manche Lücken geblieben sein, für welche der Verfasser die gütige Nachsicht der Herren Fachgenossen erbitten muss, und für deren Mittheilung wie auch für die Zusendung von diesbezüglichen Sonderabdrücken der Verfasser zu besonderem Danke verpflichtet sein wird.

Göttingen, im Juni 1891.

Karl von Buchka.



INHALTSVERZEICHNISS.

Abkürzungen in den Citaten.

A. bedeutet Liebig's Annalen der Chemie (und Pharmacie). — Leipzig und Heidelberg.

A. Spl. bedeutet Supplementband zu Liebig's Annalen.

Am. chem. Journ. bedeutet American chemical Journal. — Baltimore.

Ann. chim. bedeutet Annales de Chimie. — Paris.

Ann. chim. phys. bedeutet Annales de chimie et de physique. — Paris.

Arch. Pharm. bedeutet Archiv der Pharmacie. — Berlin.

B. bedeutet Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. — Berlin.

B. R. bedeutet Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, Referate.

Bl. oder Bull. soc. chim. bedeutet Bulletin de la société chimique de Paris. — Paris.

Chem. Centr. bedeutet Chemisches Centralblatt. — Leipzig.

Chem. Gaz. bedeutet Chemical Gazette.

Chem. News bedeutet Chemical News. — London.

Chem. Ztg. bedeutet Chemiker-Zeitung. — Cöthen.

C. r. bedeutet Comptes rendus, hebdomadaires des séances de l'académie des sciences. — Paris.

Crell's Ann. bedeutet Crell's Annalen.

Dingl. Journ. bedeutet Dingler's polytechnisches Journal. — Stuttgart.

D. R.-P. bedeutet Deutsches Reichspatent.

Gazz. chim. bedeutet Gazzetta chimica italiana. — Palermo.

Gilbert's Ann. d. Phys. bedeutet Gilbert's Annalen der Physik und Chemie. — Leipzig.

Jahresber. bedeutet Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften. — (Giessen) Braunschweig.

Journ. chem. Soc. bedeutet Journal of the chemical Society. — London.

Journ. de Pharm. bedeutet Journal de Pharmacie. — Paris.

J. pr. Ch. bedeutet Journal für praktische Chemie. — Leipzig.

M. bedeutet Monatshefte für Chemie. — Wien.

Monit. scient. de D. Quesneville bedeutet Le Moniteur scientifique par le Dr. Quesneville. — Paris.

P. bedeutet Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie. – Leipzig.

Phil. Mag. bedeutet The (London, Edinburgh and Dublin) Philosophical Magazine and Journal of Science. — London.

Rec. oder Rec. trav. chim. bedeutet Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas. — Leiden.

Rép. chim. appliquée bedeutet Répertoire de chimie appliquée. — Paris.

Repert. anal. Ch. bedeutet Repertorium der analytischen Chemie. — Hamburg.

Zeitschr. analyt. Ch. bedeutet Zeitschrift für analytische Chemie. — Wiesbaden.

Zeitschr. f. Chem. bedeutet Zeitschrift für Chemie. — Leipzig.

Ferner ist noch die folgende Literatur berücksichtigt worden:

Jacobsen, Alkaloïde (aus der Encyklopädie der Naturwissenschaften, Breslau, Trewendt, 1882).

Husemann-Hilger, Pflanzenstoffe. (Berlin, Springer, 1882 bis 1884.)

Metzger, Pyridin, Chinolin und deren Derivate (Braunschweig, Fr. Vieweg und Sohn, 1885).

Hesekiel, Die Pyridinbasen in der chemischen Literatur (Hamburg und Leipzig, Voss, 1886).

Pictet, La constitution chimique des alcaloïdes végétaux (Genève et Bale, Georg, 1888).

Philip, Das Pyridin und seine nächsten Derivate (Stuttgart, J. B. Metzler, 1889).

Reissert, Das Chinolin und seine Derivate (Braunschweig, Fr. Vieweg und Sohn, 1889).

Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, dritter Band (Hamburg und Leipzig, L. Voss, 1890).



EINLEITUNG.

Geschichte der Pflanzenbasen. — Beziehungen derselben zum Pyridin.

Die Kenntniss der verschiedenen heilkräftigen oder giftigen Pflanzenstoffe lässt sich bis in die frühesten Zeiten zurück verfolgen. Schon in den ältesten Ueberlieferungen werden Pflanzensäfte erwähnt, denen zum Theil wunderbare Wirkungen zugeschrieben wurden. Verhältnissmässig spät erst aber begann die wissenschaftliche Forschung sich eingehend mit der chemischen Natur der Pflanzenstoffe zu beschäftigen. Erst seit dem Ende des 18. Jahrhunderts fing man an, von dem Gedanken ausgehend, dass bestimmte Substanzen die Träger der charakteristischen Eigenschaften der verschiedenen Pflanzen seien, die letzteren und die aus ihnen zu gewinnenden Stoffe näher zu untersuchen. Die Entdeckung und genauere Erforschung der bekannteren Pflanzensäuren, Oxalsäure, Aepfelsäure, Weinsäure, Citronensäure, Gallussäure, welche wir Carl Wilhelm Scheele verdanken, fällt in die Zeit von 1770 ab. Zu gleicher Zeit begann auch die Untersuchung der basischen Pflanzenstoffe, der später als Alkaloïde oder alkaliähnliche [1]) Körper bezeichneten Verbindungen, welche ihrer ausserordentlich heilkräftigen oder giftigen Eigenschaften wegen in besonders hohem Grade ein physiologisches Interesse beanspruchen.

Die ersten Untersuchungen über Pflanzenbasen knüpfen an die Erforschung der heilkräftigen Wirkungen der Chinarinde und des Opiumextractes an. Einer spanischen Ueberlieferung [2]) gemäss sollen die Indianer in der Provinz Loxa schon lange bevor die Spanier Peru eroberten (1526) die fieberstillende Eigenschaft der Fieberrinde gekannt haben. Im Jahre 1636 habe ein Indianer den am kalten Fieber erkrankten spanischen Gouverneur durch Anwendung der Fieberrinde in wenigen Tagen geheilt, und dieser habe zwei Jahre später Gelegenheit gehabt,

---

[1]) Von Alkali, und εἴδω sehen.

[2]) Siehe Hipólito Ruiz, Quinologia, O Tratado del árbol de la Quina ó Cascarilla. Madrid 1792. p. 2 u. 3.

bei der Gemahlin des Vicekönigs von Peru, des Girolam Fernandez von Cabrara, Grafen von Chinchon, in Lima das gleiche Mittel mit Erfolg anzuwenden. Seit jener Zeit sei die Kenntniss der heilkräftigen Wirkung der Chinarinde und diese selbst durch die Spanier nach Europa gelangt. Von Linné aber wurde in Erinnerung an diese Ueberlieferung dem Fieberrindenbaum der botanische Gattungsname Cinchona gegeben.

Sehr lange Zeit erst nach dem ersten Bekanntwerden der Fieberrinde in Europa wurden die chemischen Eigenschaften derselben erforscht. Zwar hatte schon im Jahre 1746 der Graf de la Garaye in seiner „Chymie hydraulique pour extraire les sels essentiels des végétaux, animaux et mineraux avec l'eau pur" angegeben, wie man aus den Arzneistoffen die kräftigsten Extracte darstellen könne, und hatte hierbei das aus dem Chinaextracte sich absetzende Salz, das sogenannte wesentliche Chinasalz, wenn auch in unreinem Zustande, erhalten. Auch S. Fr. Hermstädt[1]) untersuchte dasselbe (1785) und sprach die Vermuthung aus, es bestehe aus Kalk und einer vegetabilischen Säure, wahrscheinlich der Weinsteinsäure. Aber erst durch die Untersuchungen von F. Chr. Hofmann[2]) (1790) und von Vauquelin[3]) (1806) wurde die aus diesem Salze isolirte Säure näher bekannt und als Chinasäure bezeichnet. Kurze Zeit darauf wurde auch noch ein anderer Bestandtheil der Chinarinde aufgefunden; im Jahre 1791 beschrieb Antoine François de Fourcroy[4]) einen vom gewöhnlichen verschiedenen harzartigen Extractivstoff aus der Chinarinde, welcher 1809 von Vauquelin[5]) in reinerer Form erhalten und von Gomes[6]) (1811) als Cinchonin bezeichnet wurde, dessen basische Natur man indessen noch nicht erkannte.

Ziemlich gleichzeitig mit den Bestandtheilen der Chinarinde waren auch diejenigen des Opiums näher untersucht worden. Die Kenntniss der eigenthümlichen Wirkung des Opiums lässt sich allerdings bis weit in das Alterthum zurück verfolgen. Bei Hippokrates wird dasselbe erwähnt, und soll das Wort Opium aus dem Griechischen stammen, von ὄπος = succus, Saft; ebenso berichten Dioscorides, Galen, Plinius und Andere von demselben.

Zwei der ältesten Monographien wohl über das Opium stammen aus dem 17. Jahrhundert; nämlich:

„De Opii natura" auctore Johanne Freitagio (Groningae 1632) und „De Opio tractatus" auctore Daniele Wincklero (Lipsiae 1635). Die erste chemische Arbeit über das Opium aber ist dem Apotheker Derosne[7]) in Paris (1803) zu danken, welcher ein Opiumsalz darstellte, dessen Genuss die gleichen Wirkungen habe wie das Opium. Im folgenden Jahre, am 24. December 1804, legte Séguin[8]) der Akademie zu Paris

---

[1]) Crell's Ann. 1784, **2**, 334 und 1785, **1**, 115. — [2]) Ibid. 1790, **2**, 314. — [3]) Ann. Chim. **59**, 162. — [4]) Ibid. **8**, 113 und **9**, 7. — [5]) Ibid. **59**, 130 ff. und 162. — [6]) Memorias da Academia Real das sciencias de Lisboa. Bd. III und eine Notiz darüber: Edinburgh medical and surgical Journal Vol. 7 (Oct. 1811). p. 420. — [7]) Ann. Chim. **45**, 257. — [8]) Ibid. **92**, 225.

eine Abhandlung über das Opium vor, aus welchem er eine neue „matière végéto-animale toute particulière“ isolirt haben wollte. Diese Arbeit wurde indessen erst im Jahre 1814 publicirt und allgemeiner bekannt. Unabhängig von den genannten beiden französischen Chemikern hatte endlich Fr. W. Sertürner in Einbeck[1]), welcher 1841 als Apotheker in Hameln starb, im Jahre 1805 und 1806 eine Untersuchung über das Opium ausgeführt, und Sertürner gebührt das Verdienst, zuerst in weiteren Kreisen die Aufmerksamkeit auf die vegetabilischen Basen gelenkt zu haben. Im Gegensatze zu dem vorgenannten Derosne, welcher die auch ihm aufgefallenen basischen Eigenschaften des Morphins erwähnt, hebt Sertürner im Laufe seiner ersten Untersuchung, welche neben der „Mohn- oder Opiumsäure“ (Meconsäure) auch das Morphin kennen lehrte, ausdrücklich hervor, dass dieses, das „principium somniferum“, wie er es nannte, seine alkalischen Eigenschaften nicht der Beimengung von Alkalien verdanke, sondern dass diese Eigenschaften charakteristisch für dasselbe seien[2]). Im Jahre 1817 erschien dann eine weitere Abhandlung Sertürner's, „Ueber das Morphium, eine neue salzfähige Grundlage und die Meconsäure als Hauptbestandtheile des Opiums“ [3]), in welcher derselbe das Morphium für ein wahres Alkali erklärte, das sich dem Ammoniak zunächst anschliesse.

Durch diese letztere Abhandlung insonderheit wurde die Aufmerksamkeit der Chemiker auf die Aufsuchung und Untersuchung der organischen Pflanzenbasen gelenkt, und in erster Linie waren es zwei französische Chemiker, Joseph Pelletier und Caventou, welchen ein hervorragendes Verdienst um die Förderung der Chemie der Pflanzenbasen gebührt. Die Entdeckungen des Strychnin (1818), Veratrin (1819), Brucin (1819), Chinin (1820) durch die genannten Gelehrten, sowie des Piperin (1819) durch Oerstedt, des Nicotin (1828) durch Posselt und Reimann, des Atropin (1831) durch Meissner u. a. m. folgten rasch auf einander.

Bei diesem kurzen Ueberblick über die Entwickelung der Chemie der Pflanzenbasen ist es nicht der Ort, im Einzelnen die Verdienste der verschiedenen Forscher um das Bekanntwerden der Alkaloïde ausführlich hervorzuheben; es sei vielmehr wegen des Weiteren auf den besonderen Theil sowie auf den dort gegebenen Literaturnachweis verwiesen.

Es ist begreiflich, dass das allmälig angesammelte reiche Beobachtungsmaterial über die organischen Basen bald zur Aufstellung bestimmter Theorien über die Ursache des basischen Verhaltens dieser Verbindungen führte. Während man schon seit langer Zeit wusste, dass bestimmte einfache Beziehungen zwischen dem Sauerstoffgehalt der unorganischen Basen und ihrer Basicität bestehen, lehrte die Entdeckung sauerstofffreier Alkaloïde, dass in den organischen Basen der ihnen eigenthümliche Charakter doch wohl durch eine andere Ursache bedingt sein müsse.

---

[1]) Trommsdorff's Journal der Pharmacie 13, 1, 234; 14, 1, 47; 20, 1, 99. — [2]) Ibid. 14, 1, 92 u. 93. — [3]) Gilbert's Ann. d. Phys. 55, 56.

Schon Sertürner hatte in seiner oben erwähnten Abhandlung übe das Morphium vom Jahre 1817 darauf hingewiesen, dass dieses Alkal dem Ammoniak zunächst sich anschliesse, und Liebig sprach es zuers aus [1]), dass die basischen Eigenschaften der Alkaloïde durch ihren Stick stoffgehalt bedingt seien. Nach seiner Ansicht sollte in den organische Basen das Amid, NH_2, mit einem organischen Radical verbunden sein wohingegen Berzelius lehrte, diese Basen enthielten Ammoniak, gepaar mit einem organischen Oxyde oder mit einem Kohlenwasserstoff.

Die Ansicht Liebig's wurde von Berzelius lebhaft angefochten obwohl auch jener durch das Experiment Beweise gegen Berzelius Lehre beizubringen versuchte. Die Entscheidung, welche von beide Ansichten die richtigere sei, kam von anderer Seite. Durch die classi schen Untersuchungen von A. Wurtz und A. W. Hofmann über di künstliche Darstellung organischer Basen wurde die seitdem allgemei anerkannte Lehre begründet, dass alle organischen Basen, und also auc die natürlichen Alkaloïde, Abkömmlinge des Ammoniaks seien, von wel chem dieselben durch Vertretung eines oder mehrerer Wasserstoffatom durch Kohlenwasserstoffreste sich ableiteten.

Wie ausserordentlich fruchtbringend die Untersuchungen von Wurt und von Hofmann nicht nur für die Chemie der organischen Basen sondern auch für die gesammte Weiterentwickelung der chemische Theorien geworden sind, ist zur Genüge bekannt. Andererseits habe aber auch alle übrigen Untersuchungen, welche fördernd sowohl auf di Entwickelung der theoretischen Anschauungen als auch auf den Ausba des wichtigen Hülfsmittels der Analyse der organischen Verbindunge einwirkten, ihrerseits mit zur Vervollkommnung unserer Kenntnisse de organischen Basen beigetragen. Von diesen zahlreichen und wichtige Arbeiten, welche direct oder indirect mit Theil haben an der Entwicke lung der Chemie der organischen Stickstoffverbindungen, sei nur noc die Synthese des Harnstoffs durch Wöhler aus dem isocyansauren Kalium im Jahre 1828 hervorgehoben. Durch diese Entdeckung wurde zum ersten Male der Nachweis geführt, dass eine Verbindung, die man bi dahin nur als ein Ausscheidungsproduct des thierischen Organismu gekannt hatte, und deren Entstehung einer besonderen Kraft, der Lebens kraft, zugeschrieben wurde, aus sogenannten unorganischen Verbindungen und auf chemischem Wege dargestellt werden könne; und es war damit im Princip die Möglichkeit nachgewiesen, Verbindungen, welche de lebende Organismus bildet, auch durch chemische Synthese zu gewinnen. Seit jener Zeit ist eine grosse Anzahl von Verbindungen des Pflanzen- wie des Thierreiches bekannt geworden, welche auf synthetischem Wege dargestellt werden können; aber nur eine verhältnissmässig sehr kleine Anzahl von Pflanzenbasen ist bisher synthetisch gewonnen worden. Es hat dieses wesentlich seinen Grund darin, dass kaum ein Decennium

[1]) A. 26, 42.

verflossen ist, seit sich die chemische Forschung mit Erfolg einem eingehenderen Studium der Pflanzenbasen wieder zuwandte, wenn auch seit den Untersuchungen von Wurtz und Hofmann gerade die Chemie der künstlich darstellbaren organischen Basen mit besonderer Vorliebe gepflegt wurde, und wenn auch seit jener Zeit viele zum Theil sehr werthvolle Beobachtungen auf dem Gebiete der Alkaloïdforschung gemacht wurden.

Durch die Untersuchungen der letzten Jahre ist es nun erwiesen worden, dass durchaus nicht alle dem Pflanzenreiche entstammenden organischen Basen in chemischer Hinsicht als zusammengehörig zu betrachten sind. Vielmehr hat man gefunden, dass einzelne dieser Verbindungen in viel näherer Beziehung zu den im thierischen Organismus sich findenden Basen, insonderheit zum Harnstoff, stehen als zu den übrigen Pflanzenbasen; so ist z. B. das Caffeïn und das Theobromin unzweifelhaft als ein Harnstoffderivat anzusehen, während die ältesten bekannten Alkaloïde, das Chinin, Morphin u. s. w., keinerlei Beziehung zum Carbamid besitzen. Die Vermuthung, dass auch unter den letzteren Pflanzenbasen eine gewisse Zusammengehörigkeit stattfinde, wurde zuerst von A. Wischnegradsky[1]) (1879) ausgesprochen, indem derselbe hervorhob, dass das Studium der Constitution der natürlichen Alkaloïde darauf hinweise, „dass viele, vielleicht aber auch alle Glieder dieser Reihe chemischer Verbindungen mehr oder weniger zusammengesetzte Derivate zweier besonderen (Pyridin und Chinolin) Atomgruppen bilden". Es ist aber das Verdienst von Wilhelm Königs, die bestehenden Verschiedenheiten zwischen den genannten Pflanzenbasen zuerst scharf präcisirt zu haben. In seiner Schrift „Studien über die Alkaloïde" (München 1880) kommt Königs zu dem Schlusse, dass es nicht gerechtfertigt sei, diese zum Theil von einander so verschiedenen Verbindungen in die gleiche chemische Gruppe einzureihen, und sie mit dem gemeinsamen Namen der Alkaloïde zu bezeichnen. Er weist vielmehr darauf hin, dass man für einen grossen Theil der Pflanzenbasen bereits nachgewiesen habe, dass dieselben unter gewissen Bedingungen das gleiche Spaltungsproduct, nämlich das Pyridin, geben; und er unterscheidet daher diejenigen Pflanzenbasen, welche danach als Pyridinabkömmlinge anzusehen sind, von den übrigen vegetabilischen Basen, welche zum Pyridin in keiner Beziehung stehen. Königs fasst diese Ueberlegungen in folgendem Satze zusammen:

„Unter Alkaloïden versteht man diejenigen in den Pflanzen vorkommenden organischen Basen, welche Pyridinderivate sind" [2]).

Diese Einschränkung des Begriffes der Alkaloïde hat seither eine immer allgemeinere Anerkennung erhalten und es ist durch verschiedene seit 1880 ausgeführte Untersuchungen auch für weitere Pflanzenbasen,

---

[1]) B. (1879) 12, 1506. — [2]) l. c. S. 31.

z. B. für das Coniin und das Atropin, die von Königs nur vermuthete Zusammengehörigkeit mit dem Pyridin erwiesen worden.

Hierdurch ist die Alkaloïdforschung aber in ein neues Stadium eingetreten. Wie die Kenntniss der aromatischen Verbindungen erst durch ein systematisches Studium des Benzols und seiner einfacheren Derivate wesentlich gefördert ist, so hat sich die Forschung neuerdings auch mit Vorliebe der Untersuchung des Pyridins und seiner Abkömmlinge zugewandt, und es ist zu erwarten, dass durch eine fortgesetzte Untersuchung der einfacheren Pyridinderivate auch weitere werthvolle Schlüsse für die Beurtheilung der Zusammensetzung der complicirteren Abkömmlinge des Pyridins, der Alkaloïde, gewonnen werden.

Die Pyridinbasen.

Vorkommen und Gewinnung derselben.

Die Pyridinbasen entstehen bei der trockenen Destillation stickstoffhaltiger organischer Substanzen. Sie finden sich daher besonders reichlich in dem Knochen- oder Thieröl und sind ein nie fehlender Bestandtheil des Steinkohlentheers. Das Thieröl ist das Product der trockenen Destillation einer Reihe stickstoffhaltiger Abfallstoffe, wie Blut, Häute, Haare, Hufe, Knochen u. s. w. Ausserdem entstehen die Pyridinbasen oder Derivate derselben auf verschiedenen Wegen, z. B. bei der Destillation mit Aetzkali, bei der Einwirkung oxydirender Mittel u. s. w. aus einer gewissen Anzahl natürlich vorkommender Pflanzenbasen. Endlich ist neuerdings eine Anzahl synthetischer Bildungsweisen von Pyridinderivaten bekannt geworden.

1. Gewinnung von Pyridinbasen aus dem Thieröl und dem Steinkohlentheer. Geschichtliches.

Die erste Kenntniss des flüchtigen Thieröles lässt sich weit zurückverfolgen. Conrad Gesner beschreibt zuerst in seinem „Thesaurus Evonymi de remediis secretis" (1552) in dem Abschnitte „De oleis ex animalibus aut eorundem partibus una cum epistola Arnoldi de Villanova [1]) de sanguine humano destillato" die Gewinnung desselben durch trockene Destillation von Knochen u. s. w. und erwähnt die dem Thieröle zugeschriebenen heilkräftigen Wirkungen. Das Thieröl wird ferner genannt bei Andreas Libavius in seiner „Alchemia" (1595), Lib. II, Tract. II, „Oleum ex ossibus per ascensum", wo auch die „cornua cervina" als Ausgangsmaterial, sowie die Reinigung des Oeles durch Destillation hervorgehoben wird; ebenso wird es angeführt in der „Pharmacopoea" des Turquet de Mayerne (1573 bis 1655); von Johann Baptist van Helmont (1577 bis 1644) soll es als Arzneimittel verwandt worden sein; und Johann Rudolf Glauber endlich beschreibt in seiner „Pharmacopoea

[1]) Arnold von Villanova, ein bekannter Alchemist, geb. 1235, gest. 1312.

Spagyrica“ (1654 bis 1667), wie man durch trockene Destillation von Thieren „einen stinkenden Spiritum, Oleum und ein Sal volatile übergetrieben, die Theilen von einander geschieden, rectificirt und zum Gebrauch bewahrt habe“, wie man aber dieses Oel für den innerlichen Gebrauch seines üblen Geruches wegen kaum verwenden könne. Die allgemeine Aufmerksamkeit aber wurde auf das Oleum animale erst gelenkt durch Johann Conrad Dippel's [1]) im Jahre 1711 bei Gelegenheit seiner Doctorpromotion zu Leyden veröffentlichte Abhandlung: „Vitae animalis morbus et medicina, suae vindicata origini disquisitione physico-medica: Auctore Christiano Democrito.“ (Dippel's ges. Werke Bd. II, S. 123.) In derselben sagt Dippel über dieses Oel, das nach ihm als Oeleum animale Dippelii oder Dippel'sches Oel benannt worden ist, und das als ein Mittel gegen die verschiedensten Krankheiten von ihm gepriesen wird, Folgendes: „Est istud Oleum destillatum et separatum a suo sale, ex animalibus partibus quibuscunque, ex cornuta (Retorte) sine ullius rei additione eo usque rectificatum, donec nil adustarum faecum nigrarum amplius in fundo relinquat, quod vel quindecim ad minimum repetitionibus obtinetur“ [2]). Auch erwähnt er bereits dieses Oeles „odor grave penetrans“.

Nach Dippel untersuchte zuerst Otto Unverdorben [3]) 1826 und 1827 dieses Oel und isolirte vier Basen, die er mit den Namen Odorin, Animin, Olanin (von Ol-eum ani-male) und Ammolin belegte — dadurch gleichzeitig an ihren ausserordentlich unangenehmen Geruch, ihre Entstehung und ihren basischen Charakter erinnernd. Wie spätere Untersuchungen von Reichenbach und Anderson zeigten sind diese vier Körper indessen schwerlich in reinem Zustande erhaltene Basen gewesen, wenn auch mit der Behauptung Reichenbach's [4]) Unverdorben wohl Unrecht geschieht, dass dessen Basen nur „Verbindungen von Ammoniak mit gemischten empyreumatischen Substanzen“ gewesen seien. Denn die von Unverdorben mitgetheilte Darstellungsweise der genannten Basen, ihre Beständigkeit gegen Salpetersäure und die Eigenschaften

---

[1]) Johann Conrad Dippel, geb. 10. August 1673 auf dem Schlosse Frankenstein unweit Darmstadt, gest. 25. April 1734 zu Wittgenstein. Ueber die merkwürdigen Lebensschicksale dieses bedeutenden und vielseitigen, seine Zeitgenossen weit überragenden Mannes, siehe Kopp, Alchemie **1**, 135 f.; Karl Buchner in Fr. v. Raumer's Hist. Taschenbuch, 3. Folge, 9. Jahrg. 1858, S. 209, sowie Theolog. Literaturblatt zur allgemeinen Kirchenzeitung 1858, S. 377. Dippel's Verdienste liegen nicht nur auf dem Gebiete der Chemie, woran das nach ihm benannte Dippel'sche Oel, sowie die ihm fälschlich zugeschriebene Entdeckung des Berlinerblaus erinnert, sondern auch als Arzt hat er Vorzügliches geleistet; und endlich ist sein Name auf das Engste mit der Kirchengeschichte des 17. und 18. Jahrhunderts verknüpft. Seine Schriften sind sämmtlich unter dem Namen Christianus Democritus veröffentlicht (Berleburg 1747, also nach seinem Tode).

[2]) Dippel's ges. Werke **2**, 261 f.

[3]) P. **8**, 253 und 477; sowie **11**, 59.

[4]) Schweigger's Journal f. Chemie u. Physik **61**, 464 ff. u. **62**, 46 ff.

ihrer Salze weisen darauf hin, dass auch Unverdorben schon die Pyridinbasen, wenn auch unrein, in Händen hatte.

Das Verdienst die erste dieser Basen in reinem Zustande isolirt zu haben gebührt dagegen Thomas Anderson [1]). Bei einem Versuche, aus dem Steinkohlentheeröl das schon bekannte Pyrrol zu isoliren, erhielt derselbe neben diesem die von ihm „Picolin“ (von Pix, Theer) genannte Base (1846). Da das Picolin in seinen Eigenschaften dem Odorin Unverdorben's ähnelte, so unterzog Anderson auch das Thieröl einer Untersuchung, und es gelang ihm bei seinen langjährigen und ausgedehnten Untersuchungen über die Producte der trockenen Destillation der Knochen, noch weitere Basen zu isoliren, deren eine er „Pyridin“ (erinnernd an ihre Entstehung durch Hitze), deren andere er „Lutidin“ benannte, weil die letztere mit dem Toluidin isomer sei, während die in den höheren Destillaten sich findende Base den Namen des Collidins erhielt.

Damit waren die ersten Basen der Pyridinreihe entdeckt.

Nächst Anderson beschäftigte sich Greville Williams [2]) eingehender mit den Destillationsproducten der bituminösen Schiefer von Dorsetshire, unter welchen gleich wie in dem Destillate des Steinkohlentheers Pyridinbasen, wenn auch in geringerer Menge als im Knochenöl, sich finden. Durch diese Untersuchung wurde eine neue Base, das Parvolin, bekannt (so genannt wegen ihrer verhältnissmässig geringen Flüchtigkeit, Siedepunkt 186°). Einige Jahre später folgte eine Untersuchung von G. Thenius [3]) über die Basen des Steinkohlentheers. Thenius gelang es noch drei weitere Glieder der Pyridinreihe: das Coridin, Rubidin und Viridin aufzufinden.

Von geringerer Bedeutung waren die Arbeiten von A. H. Church und E. Owen, welche die bei der trockenen Destillation irischen Torfes entstehenden basischen Bestandtheile näher untersuchten und wesentlich die bereits bekannten Pyridinbasen unter denselben nachwiesen [4]).

Von neueren Untersuchungen über die Pyridinbasen des Thieröles oder des Steinkohlentheers sind endlich die eingehenden Arbeiten von H. Weidel [5]) und seinen Schülern zu nennen, sowie diejenigen von Goldschmidt und Constam [6]), von K. E. Schulze [7]), von Lunge

---

[1]) Transactions of the Royal Society of Edinburgh **16**, 123 ff. und 463 ff.; ferner **20**, 247 und **21**, 219. Siehe auch A. **60**, 93; **70**, 32; **80**, 44; **94**, 358; **105**, 335.

[2]) Chem. Soc. Qu. J. **7**, 97; Ann. Chim. [3] **45**, 493; Chem. Gaz. 1854, p. 281; Journ. f. pr. Chem. **62**, 467; **64**, 53 und **67**, 247; Jahresb. 1854, S. 492.

[3]) „Ueber einige neue organische Basen des Steinkohlentheers.“ Inaug.-Diss. Göttingen 1861. cf. Jahresber. 1861, S. 500 und Chem. Centralbl. 1862, S. 53; Rep. chim. appliquée **4**, 181.

[4]) Phil. Mag. [4] (1860) **20**, 110; Chem. News **2**, 133, 146; Chem. Centralbl. 1860, S. 803; Jahresber. 1860, S. 358. — [5]) B. (1879) **12**, 1989; (1880) **13**, 65 u. Wien. Akad. Ber. 1879, S. 443; M. 1880, **1**, 1 u. 279; 1884, **5**, 656. — [6]) B. (1883) **16**, 2976. — [7]) Ibid. (1887) **20**, 409.

und Rosenberg[1]), und von Mohler[2]). Durch die angeführten Untersuchungen ist die Zahl der aus dem Dippel'schen Oele und aus dem Steinkohlentheer isolirten basischen Verbindungen nicht unerheblich gewachsen — gleichzeitig hat man aber auch die nicht basischen Bestandtheile des Dippel'schen Oeles näher untersucht und ist dabei zu Ergebnissen gelangt, welche für die Frage, wie die Pyridinbasen des Thieröles sich bilden, nicht ohne Bedeutung sind (siehe unten).

A. Die Gewinnung der Pyridinbasen aus dem Thieröl[3]).

Die Knochen der Wirbelthiere bilden ein ausserordentlich wichtiges Rohmaterial für die verschiedensten Zweige der chemischen Grossindustrie. Die Knochen bestehen im Wesentlichen aus verschiedenen unorganischen Salzen, die mit organischer Materie, mit Fett und Knorpelsubstanz durchsetzt sind. Unter den unorganischen Salzen wiegt bei Weitem das phosphorsaure Calcium vor. Im Durchschnitt bestehen die Knochen aus folgenden Bestandtheilen[4]):

Calciumphosphat	54	bis	56	Proc.
Calciumcarbonat	12	„	13	„
Magnesiumphosphat . . .	1	„	2	„
In Wasser lösliche Salze .	0,5	„	1	„
Fett	0,8	„	3	„
Knorpelsubstanz	28	„	30	„

Ausserdem haften den zur Verarbeitung gelangenden Knochen in der Regel noch mehr oder minder grosse Reste von Fett oder Fleisch an. Bei der Ausnutzung der Knochen wird entweder die organische Substanz völlig zerstört, und werden die verbleibenden unorganischen Salze zur Darstellung der als Düngemittel dienenden Superphosphate oder zur Gewinnung von Phosphorsäure und von Phosphor verbraucht. Hierzu werden die zerkleinerten und entfetteten Knochen unter Luftzutritt scharf durchgeglüht, bis sie weiss gebrannt sind. Die Entfettung pflegt auch hier wie in allen anderen Fällen der Verarbeitung der Knochen voraufzugehen, und geschieht gegenwärtig fast ausschliesslich durch Extrahiren der zerkleinerten Knochen mit Schwefelkohlenstoff oder mit Petroleumbenzin. Das auf solche Weise erhaltene Knochenfett geht zur weiteren Verarbeitung in die Seifenindustrie.

---

[1]) B. (1887) 20, 127. — [2]) B. (1888) 21, 1006.

[3]) Eine ausführliche Beschreibung aller auf die Verwerthung der Knochen sich gründenden Industriezweige siehe in W. Friedberg, „Die Fabrikation der Knochenkohle und des Thieröles", Wien, Pest, Leipzig (1877), und ferner in desselben Verfassers: „Die Verwerthung der Knochen auf chemischem Wege", ebend. (1884).

[4]) Post, Grundr. d. chem. Technologie 1, 126.

Nicht minder wichtig als die Fabrikation der Superphosphate, der Phosphorsäure und des Phosphors sind diejenigen Industriezweige, bei welchen die Knochen unter ganzer oder theilweiser Erhaltung der kohlenstoffhaltigen Substanzen ausgenutzt werden. Werden die zerkleinerten Knochen mit Salzsäure behandelt, so lösen sich die Calcium- und Magnesiumsalze auf, und es hinterbleibt die Knorpelsubstanz, die durch Kochen mit Wasser in Leim umgewandelt werden kann. Während hierbei die ganze Menge der organischen Bestandtheile der Knochen erhalten bleibt, kann endlich durch Erhitzen der Knochen unter Luftausschluss eine unvollkommene Zersetzung der kohlenstoffhaltigen Verbindungen bewirkt werden, und es hinterbleibt dann ein Gemenge der unorganischen Salze mit äusserst fein vertheilter Kohle. Diese letztere besitzt ein ausserordentlich grosses Absorptionsvermögen, d. h. sie vermag eine grosse Menge färbender, riechender und schmeckender Verbindungen festzuhalten, und dadurch einer Lösung zu entziehen. Hierdurch hat aber die auf solche Weise erhaltene Thierkohle oder das Spodium lange Zeit die grösste Bedeutung besonders für die Zuckerindustrie besessen. Seit man begonnen hatte, mit Hülfe der Thierkohle die stark gefärbten rohen zuckerhaltigen Säfte zu entfärben und so die die Krystallisation des Zuckers hindernden Verunreinigungen zu beseitigen, nahm die Zuckerindustrie einen bedeutenden Aufschwung. (In neuerer Zeit hat die Verwendung der Thierkohle in der Zuckerindustrie jedoch wieder erhebliche Einschränkungen erfahren.) Aber auch in anderen Industriezweigen, z. B. bei der Gewinnung des Glycerins, wird die Thierkohle in ähnlicher Weise verwandt. Die Fabrikation der Thierkohle geschieht deswegen auch gegenwärtig noch in grossem Maassstabe. Früher wurde die Bereitung des Spodiums in der Weise vorgenommen, dass man die beim Verkohlen der Knochen sich bildenden Zersetzungsproducte verloren gab oder höchstens als Brennmaterial verwandte. Man ist hiervon indessen als von einem unrationellen Verfahren zurückgekommen und nimmt statt dessen zweckmässiger das Verkohlen der Knochen in ähnlichen Retorten vor, wie sie bei der Gewinnung des Steinkohlentheers benutzt werden, nur mit dem Unterschiede, dass man, statt wie dort Thonretorten zu nehmen, hier eiserne Retorten verwendet, weil jene stets undicht bleiben würden und nicht wie bei der Destillation der Steinkohlen durch die Destillationsproducte selbst schliessend gemacht werden können. Neben der in den Retorten verbleibenden Thierkohle entsteht dann ein zu Brennzwecken verwendbares Gas; ein wässeriges Destillat, das reichliche Mengen von Ammoniumsalzen gelöst enthält und zur Gewinnung der letzteren verwandt wird (dasselbe entspricht dem Ammoniakwasser der Steinkohlendestillationen und dem Hirschhorngeist oder spiritus cornu cervi, das früher durch trockene Destillation von Hirschgeweihen, dann später von Hornabfällen, Thierklauen u. s. w. dargestellt wurde); und endlich ein höchst unangenehm riechendes, schweres braunes Oel, der Knochentheer. In dem letzteren sind neben vielen anderen Verbindungen die Pyridinbasen enthalten.

Die Verarbeitung des Knochentheers.

Um den animalischen Theer auf seine einzelnen Bestandtheile zu verarbeiten muss derselbe zunächst von dem wässerigen Destillate getrennt werden. Sodann wird er unter Verwendung geeigneter Condensationsvorlagen einer mehrmaligen Destillation unterworfen. Es geht dann das Thier-, Knochen-, Franzosen- oder Dippel'sche Oel über. Das rohe Thieröl besitzt eine fast schwarze Farbe, mit grünlichem Schiller, ist in Masse undurchsichtig, in dünnen Schichten braun durchscheinend. Spec. Gew. = 0,970 [1]).

Das Thieröl enthält folgende verschiedene Classen von Verbindungen:

A. Basische Verbindungen.

1) Gesättigte primäre Basen der Fettreihe von der Formel $C_nH_{2n+1}.NH_2$.
2) Aromatische Basen der Reihe $C_nH_{2n-7}.NH_2$.
3) Basen der Pyridinreihe $C_nH_{2n-5}.N$.
4) Basen der Chinolinreihe $C_nH_{2n-11}.N$.

B. Nichtbasische Verbindungen.

1) Nitrile der Fettsäuren $C_nH_{2n+1}.CN$.
2) Verbindungen der Pyrrolreihe $C_nH_{2n-4}.NH$.
3) Aromatische Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.
4) Naphtalin $C_{10}H_8$.
5) Kohlenwasserstoffe der Formel C_nH_{2n-4}.
6) Phenol $C_6H_5.OH$.

Zur Trennung dieser verschiedenen Verbindungen von einander verfährt man nach Weidel [2]) folgendermaassen.

Das Thieröl wird einer fractionirten Destillation unterworfen, und das Destillat in 3 Theilen (von 80 bis 120°, von 120 bis 200°, endlich von 200 bis 250°) gesondert aufgefangen und der hinterbleibende pechartige Rückstand in kleinen Mengen nochmals bis zur Verkohlung destillirt. Während der Destillation entweichen reichliche Mengen von Ammoniak, Cyanammonium, Ammoniumcarbonat u. s. w., welche leicht die Kühlröhren verstopfen.

Zwecks Trennung der basischen Bestandtheile von den nichtbasischen Körpern werden sodann die Destillate mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 30) geschüttelt, wobei die vorher lichtgelben Oele sich dunkelbraunroth färben, und unter Erwärmung eine Entwickelung grosser Mengen von Kohlensäure, Cyanwasserstoff und Schwefelwasserstoff eintritt. Die

---

[1]) Anderson, Proc. of the Royal Soc. of Edinb. **16**, 123 u. 463; **20**, 247. A. **70**, 33; **80**, 44.

[2]) B. (1879) **12**, 1985 ff.; (1880) **13**, 65 ff.

erhaltene Lösung der schwefelsauren Salze wird von dem Oele abgehoben und rasch bis zur dünnen Syrupsconsistenz eingedampft. Dabei wird das theilweise mit in Lösung gegangene — nur schwach basische — Pyrrol theils verflüchtigt, theils verharzt, und viel schwefelsaures Ammon ausgeschieden. Die davon abgegossene Flüssigkeit wird mit Natronlauge alkalisch gemacht, und die dadurch ausgeschiedenen, dunkel gefärbten Basen werden darauf mit festem Aetznatron vollkommen getrocknet und destillirt. Das Destillat enthält noch immer beträchtliche Mengen von Pyrrol, von dem dasselbe durch nochmaliges längeres Erhitzen mit überschüssiger Salzsäure — wobei das Pyrrol sich verflüchtigt — und darauf folgende Ausscheidung durch Natronlauge getrennt werden kann.

Trennung der basischen Verbindungen von einander.

Zur Trennung der einzelnen Basen von einander muss das Gemisch derselben zunächst wiederum einer sehr sorgfältigen fractionirten Destillation unterworfen werden. Das erste Destillat, etwa bis 115° hin, enthält die flüchtigsten Basen, nämlich diejenigen der Fettreihe. Es folgen dann von 115° ab die Pyridinbasen, und zwar:

von 115 bis 121° das Pyridin,
„ 132 „ 138° die Picoline,
„ 140 „ 170° die Lutidine,
„ 170 „ 180° die Collidine.

Um die Pyridinbasen besonders der höheren Fractionen von den aromatischen Basen, dem Anilin, zu befreien, was durch fractionirte Destillation nicht zu erreichen ist, muss man die basischen Oele mit concentrirter Salpetersäure [1]) oder mit Schwefelsäure und chromsaurem Kalium [2]) behandeln, wobei das Anilin vollständig zerstört wird, während die sehr beständigen Pyridinbasen unverändert bleiben. Dieselben werden aus der sauren Lösung durch Natronlauge wieder ausgeschieden, mit festem Aetznatron getrocknet und wiederum fractionirt destillirt. Die letzte Trennung der einzelnen isomeren Picoline, Lutidine oder Collidine von einander gelingt indessen nicht durch eine auch noch so oft wiederholte fractionirte Destillation, weil die Siedepunkte der isomeren Basen zu nahe an einander liegen; vielmehr wird diese Trennung in der Regel durch Darstellung und wiederholtes Umkrystallisiren der Platinchlorid- oder Quecksilberchloriddoppelsalze bewirkt (siehe unten).

Aus 1400 kg Theer, welche in der beschriebenen Weise fabrikmässig verarbeitet wurden, erhielt Weidel 18,5 Liter trockener Basen, deren Siedepunkt zwischen 95 und 250° lag.

Die so erhaltenen Thierölbasen finden neuerdings zur Denaturirung des Spiritus Verwendung.

---

[1]) Anderson, Trans. of the Royal Soc. of Edinb. 20, 247. — [2]) Weidel u. Pick, M. 5, 657.

Verarbeitung der nichtbasischen Bestandtheile des Thieröles[1]).

Nachdem das in drei verschiedenen Fractionen von 98 bis 150°, von 150 bis 220° und von 220 bis 360° aufgefangene Thieröl durch Schütteln mit Schwefelsäure und dann mit Wasser von allen basischen Verbindungen befreit worden, wird jede der drei Fractionen nochmals destillirt, sodann mit verdünnter Kalilauge geschüttelt, mit Aetzkali wiederholt gekocht, bis kein Ammoniak mehr entweicht, und das unveränderte, mit Wasserdampf abgetriebene Oel endlich nochmals destillirt. Hierdurch werden die in dem Thieröl enthaltenen Nitrile der Fettsäuren verseift, und zum Theil in die Amide der entsprechenden Säuren (Valeramid), zum grösseren Theil aber in die Kaliumsalze derselben übergeführt. Gleichzeitig geht mit diesen auch das Phenol in Lösung und kann auf Zusatz von Säuren wieder ausgeschieden werden, während die Verbindungen der Pyrrolreihe und die Kohlenwasserstoffe unverändert bleiben.

Die Trennung der Fettsäuren von einander geschieht sodann durch Ueberführung derselben in ihre Aethylester oder nach der Methode von Heintz[2]) durch partielle Fällung mit Magnesiumacetat. Um endlich die Verbindungen der Pyrrolreihe und die Kohlenwasserstoffe von einander zu trennen, verfährt man nach Weidel (a. a. O.) folgendermaassen. Wenn es sich nur um die Reindarstellung der Kohlenwasserstoffe handelt, wird die Hauptmenge des Pyrrols zunächst von jenen durch fractionirte Destillation getrennt, und das Gemenge der Kohlenwasserstoffe darauf zur Beseitigung der letzten Spuren des Pyrrols mit concentrirter Salzsäure in geschlossenen Flaschen auf 100° erhitzt. Das Pyrrol wird hierdurch in das nicht flüchtige Pyrrolroth umgewandelt, und es gelingt dann durch fractionirte Destillation des zuvor mit Wasserdampf übergetriebenen Oeles die darin enthaltenen Kohlenwasserstoffe von einander zu trennen.

Um andererseits das Pyrrol rein darzustellen und von den Kohlenwasserstoffen völlig zu befreien, liess Weidel auf diejenige Fraction des Thieröles, in welcher das Pyrrol sich befand (115 bis 130°), metallisches Kalium einwirken, so lange dasselbe gelöst wird. Das hierbei entstehende Pyrrolkalium scheidet sich beim Erkalten der Flüssigkeit aus, kann von derselben getrennt und durch anhaltendes Waschen mit absolutem Aether gereinigt werden. Durch Zusatz von Wasser wird das Pyrrolkalium wieder zerlegt und im Dampfstrom darauf das Pyrrol abdestillirt, das nach dem Trocknen mit frisch geschmolzenem Aetzkali durch nochmalige Destillation vollends gereinigt werden kann. Wie neuerdings von Ciamician und Dennstedt mitgetheilt wurde[3]) kann man aber auch statt des theuren metallischen Kaliums das wohlfeilere Aetzkali sehr zweckmässig zur Isolirung des Pyrrols aus dem Thieröl

---

[1]) Weidel, B. (1880) 13, 65 ff. — [2]) A. 84, 297. — [3]) B. (1886) 19, 173.

verwenden; denn das Pyrrol wird beim längeren Kochen mit festem Aetzkali gleichfalls in Pyrrolkalium übergeführt. Zu dem Zwecke erhitzt man das rohe Pyrrol mit überschüssigem Aetzkali längere Zeit am Rückflusskühler, bis die feste Masse geschmolzen ist. Nach dem Erkalten wird das unveränderte Oel (Kohlenwasserstoffe und Spuren von Pyridinbasen) von dem festen Rückstande abgegossen, derselbe fein gepulvert und mit absolutem Aether gewaschen. Durch Zusatz von Wasser und Destillation im Dampfstrom wird endlich wie vorhin das Pyrrol abdestillirt.

Auf diese Weise gelang es Weidel, in den oben erwähnten drei Fractionen folgende Verbindungen nachzuweisen:

I. Fraction 98 bis 150°:

Das Nitril der Propionsäure,
" " " normalen Buttersäure,
" " " " Valeriansäure,
" " " Isocapronsäure,
Pyrrol,
Toluol,
Aethylbenzol.
Einen Kohlenwasserstoff C_9H_{14} [1]) (Metadihydroäthyltoluol?)
" " $C_{10}H_{16}$ [1]) (Metadihydromethylcumol?).

Wie Weidel angiebt, beträgt diese erste Fraction ungefähr 10 bis 15 Proc. des gesammten Knochenöls. Den Hauptbestandtheil dieser Fraction bildet das Pyrrol — 60 Proc. —, während die Nitrile und die Kohlenwasserstoffe je 20 Proc. derselben ausmachen.

II. Fraction 150 bis 220°:

Die Nitrile der oben schon erwähnten Säuren und
das Nitril der normalen Capronsäure,
Homopyrrol,
Dimethylpyrrol,
Naphtalin.
Zwei Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{18}$ [2]),
Phenol.

Die zweite Fraction beträgt 20 bis 25 Proc. des gesammten Theers; der grösste Antheil entfällt davon auf die Nitrile der Capronsäuren; die homologen Pyrrole und die Kohlenwasserstoffe machen zusammen kaum die Hälfte aus.

III. Fraction 220 bis über 360°:

Das Nitril der Capronsäure,
" " " Caprinsäure,
" " " Palmitinsäure,
" " " Stearinsäure.

[1]) Giebt oxydirt Isophtalsäure. — [2]) Nicht weiter untersucht.

Erhebliche Mengen von Pyrrolbasen oder Kohlenwasserstoffen waren nicht nachweisbar.

Diese letzte Fraction macht den Hauptbestandtheil des animalischen Theers — 60 bis 70 Proc. — aus; davon kommen auf das Nitril der Palmitinsäure 30 Proc., auf dasjenige der Stearinsäure 10 bis 15 Proc., der Rest auf Caprinsäure und flüssige, nicht weiter isolirte Fettsäuren.

Wie diese Uebersicht zeigt überwiegen die Nitrile der Fettsäuren in dem Thieröl bei weitem; dann folgen der Menge nach das Pyrrol und seine Homologen, und ein verhältnissmässig kleiner Theil endlich entfällt auf die Pyridinbasen. Aus diesem Grunde und wegen der schwierigen Trennung der Isomeren von einander wird der animalische Theer zur Zeit kaum zur Gewinnung reinen Pyridins oder der homologen Pyridinbasen benutzt.

Uebersicht der aus dem animalischen Theer bisher gewonnenen Verbindungen.

1) Gesättigte primäre Basen der Fettreihe von der Formel $C_nH_{2n+1}.NH_2$:

	Siedepunkt	Nachgewiesen von
Methylamin, $CH_3.NH_2$ . . .	Gas	Anderson[1]).
Aethylamin, $C_2H_5.NH_2$ . . .	18°	„
Propylamin, $C_3H_7.NH_2$ . . .	49°	„
Butylamin, $C_4H_9.NH_2$ . . . (identisch mit Anderson's „Petinin")	70°	„
Isoamylamin, $C_5H_{11}.NH_2$ . .	95°	„
2) Aromatische Basen der Reihe $C_nH_{2n-7}.NH_2$:		
Anilin, $C_6H_5.NH_2$	182°	Anderson[2]).
3) Basen der Pyridinreihe $C_nH_{2n-5}N$:		
Pyridin, C_5H_5N	116°	Anderson[3]), Richard[4]).
α-Picolin, C_6H_7N . .	129 bis 130°	Anderson[5]), Weidel[6]), Richard[4]), Ladenburg u. Roth[7]), Lange[8]), Ost[9]).
β-Picolin, C_6H_7N	141°	Weidel[6]), Ladenburg u. Roth[7]), Ost[9]).
γ-Picolin, C_6H_7N . .	144 bis 145°	Weidel[10]), Ost[9]).
α-α'-Dimethylpyridin*), $C_5H_3N(CH_3)_2$ . .	142 bis 143°	Ladenburg und Roth[11]), Roth und Lange[12]).

1) Trans. of the Royal Soc. of Edinburgh 20, 249—252; A. 70, 32; A. 80, 49 bis 53; A. 105, 335. — 2) Trans. of the Royal Soc. of Edinb. 20, 251. — 3) Ibid. 20, 247 u. A. 60, 86. — 4) Bl. 32, 488 u. B. (1880) 13, 197. — 5) Trans. of the Royal Soc. of Edinb. 16, 463 u. A. 60, 86. — 6) B. (1879) 12, 1989 ff. — 7) B. (1885) 18, 47. — 8) B. (1885) 18, 3436. — 9) J. pr. Chem. (N. F.) 27, 286. — 10) M. 1, 46. — 11) B. (1885) 18, 51. — 12) B. (1886) 19, 786.

*) Die älteren Literaturangaben über die Lutidine des Thieröles s. S. 9.

	Siedepunkt	Nachgewiesen von
α-γ-Dimethylpyridin,		
$C_5H_3N(CH_3)_2$	157°	Ladenburg und Roth [1]).
α-β'-Dimethylpyridin,		
$C_5H_3N(CH_3)_2$	?	Weidel und Herzig [2]).
4) Basen der Chinolinreihe $C_nH_{2n-11}.N$:		
Chinolin, C_9H_7N	—	Weidel [3]).
5) Nitrile der Fettsäuren [4]), und zwar:		
der Propionsäure, $C_2H_5.CN$.	98°	Weidel [5]).
„ Buttersäure, $C_3H_7.CN$ . .	118°	„
„ Valeriansäure, $C_4H_9.CN$.	140°	„
„ Capronsäure, $C_5H_{11}.CN$.	—	„
„ Isocapronsäure, $C_5H_{11}.CN$	155°	„
„ Caprinsäure, $C_9H_{19}.CN$.	—	„
„ Palmitinsäure, $C_{15}H_{31}.CN$	251°	„
„ Stearinsäure, $C_{17}H_{35}.CN$.	274°	„
6) Verbindungen der Pyrrolreihe $C_nH_{2n-4}.NH$:		
Pyrrol, $C_4H_4.NH$	126°	Anderson [6]) u. Weidel [7]).
Homopyrrol, $C_5H_6.NH$ . . .	145,5°	Weidel [8]).
Dimethylpyrrol, C_6H_8NH . .	165°	„ [9]).
7) Aromatische Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}:		
Toluol, $C_6H_5.CH_3$	111°	Weidel [10]).
Aethylbenzol, $C_6H_5.C_2H_5$ . .	134°	„ [10]).
8) Naphtalin, $C_{10}H_8$	218°	Weidel [11]), Ladenburg und Roth [12]).
9) Kohlenwasserstoffe der Formel C_nH_{2n-4}:		
C_9H_{14}	153°	Weidel [13]).
a) $C_{10}H_{16}$	165°	„ [13]).
b) $C_{10}H_{16}$	172°	„ [13]).
a) $C_{11}H_{18}$	182°	„ [14]).
b) $C_{11}H_{18}$	202°	„ [14]).
10) Phenol, $C_6H_5.OH$	181,5°	„ [15]).

Theorie der Bildung der Pyridin- und Pyrrolbasen bei der trockenen Destillation der Knochen.

Wie Weidel und Ciamician [16]) annehmen, kann die vorwiegende Entstehung der Nitrile der Fettsäuren bei der trockenen Destillation der

[1]) B. (1885) 18, 913. — [2]) M. 1, 1 ff. — [3]) B. (1880) 13, 84. — [4]) Anderson, Transact. of the Royal Soc. of Edinb. 20, 247 ff. — [5]) B. (1880) 13, 65 ff. — [6]) Transact. of the Royal Soc. of Edinb. 20, 247 ff. — [7]) B. (1880) 13, 71 f. — [8]) Ibid. S. 76 f. — [9]) Ibid. S. 78 f. — [10]) Ibid. S. 70. — [11]) Ibid. S. 80. — [12]) B. (1885) 18, 919. — [13]) B. (1880) 13, 73 f. — [14]) Ibid. S. 80 f. — [15]) Ibid. S. 75. — [16]) Ibid. (1880) 13, 83; vergl. auch Baeyer, A. 155, 293.

Knochen nur auf die Anwesenheit des in den Knochen enthaltenen Fettes zurückgeführt werden. Es ist dies insofern auffallend, als in der Regel bei der Gewinnung des Thieröles nur sorgfältig entfettete Knochen verwandt werden. Indessen gelingt vielleicht durch die gewöhnlich angewandten Mittel — Schwefelkohlenstoff oder Petroleumbenzin — die Entfettung nur unvollkommen, weil die Knochensubstanz im Stande ist, mit dem Fette eine lose Verbindung einzugehen, und könnte man sich dann die Bildung der Fettsäurenitrile folgendermaassen verlaufend denken.

Die Fette zerfallen beim Erhitzen in Glycerin, das seinerseits zu weiteren secundären Umsetzungen Veranlassung giebt, und in die Fettsäuren. Diese setzen sich mit dem durch Zerfall des Leims und der Knorpelsubstanz entstehenden Ammoniak bei der hohen Temperatur zu Amiden bez. zu Nitrilen um:

$$1)\ C_nH_{2n}O_2 + NH_3 = \underset{\text{Säureamid}}{C_nH_{2n+1}.NO} + H_2O,$$

$$2)\ C_nH_{2n+1}.NO = \underset{\text{Säurenitril}}{C_nH_{2n-1}.N} + H_2O.$$

Die Entstehung des Ammoniaks, und ebenso die des Methylamins und der anderen homologen Fettbasen ist, wie schon erwähnt, auf den Zerfall der Leimsubstanz zurückzuführen. Indem aber das aus den Fetten ausgeschiedene Glycerin unter Wasserabspaltung in Acroleïn umgewandelt wird, giebt es durch den Zusammentritt dieses letzteren mit dem Ammoniak bez. den primären Aminen zur Bildung der Pyridinbasen Veranlassung (siehe unten).

Die Entstehung der Pyrrolbasen ist, wie besondere Versuche Weidel's lehrten [1], lediglich auf den Zerfall der Leimsubstanz zurückzuführen; und die Bildung der aromatischen Kohlenwasserstoffe endlich erfolgt in ähnlicher Weise wie bei der Theerdestillation [2].

B. Die Gewinnung der Pyridinbasen aus dem Steinkohlentheer.

Bekanntlich wird bei der Verarbeitung des Steinkohlentheers das zuerst überdestillirende, die wichtigsten aromatischen Kohlenwasserstoffe (Benzol, Toluol, Xylol) enthaltende „Leichtöl“ zu seiner Reinigung mit concentrirter Schwefelsäure behandelt. In dieser „Reinigungssäure“ sammeln sich die in dieser Fraction befindlichen Pyridinbasen an. Um dieselben daraus wieder abzuscheiden, kann man nach Goldschmidt und Constam [3]) die gleichfalls in Lösung gegangenen Kohlenwasserstoffe

---

[1]) Weidel und Ciamician, M. 1, 279 ff. — [2]) Vergl. Schultz, Chemie des Steinkohlentheers, 333 ff. — [3]) B. (1883) 16, 2976.

zunächst mit Wasserdampf abtreiben, darauf durch Natronlauge die Basen ausscheiden und dieselben durch Destillation mit Wasserdampf gewinnen.

Uebersicht der aus dem Steinkohlentheer bisher gewonnenen Pyridin- und Chinolinbasen.

	Siedepunkt	Nachgewiesen von
Pyridin, C_5H_5N	116°	Gr. Williams[1]), Thenius[2]), Goldschmidt u. Constam[3]).
Picolin, C_6H_7N	—	Anderson[4]), Gr. Williams[1]).
α-Picolin	129 bis 130°	Thenius[2]), Jacobsen und Reimer[5]), Goldschmidt u. Constam[3]).
β-Picolin	144 bis 148°	Mohler[6]).
γ-Picolin	144 bis 145°	K. E. Schulze[7]), Ladenburg[8]).
? γ-Aethylpyridin *), $C_5H_4N.C_2H_5$	164 bis 166°	Oechsner de Coninck[9]).
α-α'-Dimethylpyridin, $C_5H_3N(CH_3)_2$	142 bis 143°	Lunge und Rosenberg[10]), K. E. Schulze[11]), Mohler[12]).
α-γ-Dimethylpyridin, $C_5H_3N(CH_3)_2$	157°	Lunge und Rosenberg[10]), K. E. Schulze[11]).
α-β'-Dimethylpyridin, $C_5H_3N(CH_3)_2$	—	Lunge und Rosenberg[10]).
α-γ-α'-Trimethylpyridin, $C_5H_2N(CH_3)_3$	171 bis 172°	Mohler[13]).
Parvolin, $C_9H_{13}N$	188°	Thenius[14]).
Coridin, $C_{10}H_{15}N$	211°	„ [14]).
Rubidin, $C_{11}H_{17}N$	230°	„ [14]).
Viridin, $C_{12}H_{19}N$	251°	„ [14]).
α-Chinolin, C_9H_7N	239°	Runge[15]), A. W. Hofmann[16]).
β-Chinolin, C_9H_7N	236 bis 237°	Hoogewerff u. van Dorp[17]).

[1]) Chem. Soc. Qu. J. 7, 97; vgl. auch S. 9, Anm. 2. — [2]) Inaug.-Diss. Göttingen 1861. — [3]) B. (1883) 16, 2976 f. — [4]) Transact. of the Royal Soc. of Edinb. 16, 463. — [5]) B. (1883) 16, 2604. — [6]) B. (1888) 21, 1007. — [7]) B. (1887) 20, 413. — [8]) B. (1888) 21, 286. — [9]) C. R. 98, 235; B. (1884) 17, 110 u. Bull. Soc. chem. 42, 252; vergl. jedoch dazu Lunge und Rosenberg, B. (1887) 20, 136. — [10]) B. (1887) 20, 129. — [11]) B. (1887) 20, 413. — [12]) B. (1888) 21, 1008. — [13]) B. (1888) 21, 1011. — [14]) Inaug.-Diss. Göttingen 1861. — [15]) P. 31, 65 u. 32, 328. — [16]) A. 47, 37. — [17]) Rec. 4, 125 u. B. (1885) 18, R. 384.

*) Die älteren Literaturangaben über die Lutidine des Steinkohlentheers siehe S. 9.

	Siedepunkt	Nachgewiesen von
Chinaldin, $C_{10}H_9N$	243°	Jacobsen und Reimer [1]).
Lepidin, $C_{10}H_9N$	257°	Williams [2]).
Kryptidin, $C_{11}H_{11}N$	274°	Williams [2]).
Acridin, $C_{13}H_9N$. {Schmelzpt. / Sdpt. über	107° / 360°	Graebe und Caro [3]).

2) Die Gewinnung von Pyridinderivaten aus natürlich vorkommenden Pflanzenbasen.

Gerhardt ist das Verdienst zuzuschreiben, zuerst einen Zusammenhang zwischen einigen natürlich vorkommenden Pflanzenbasen und den Pyridinabkömmlingen nachgewiesen zu haben. Derselbe erhielt bei der Destillation von Chinin, Cinchonin und Strychnin mit Aetzkali Pyridinbasen (Picolin, Lutidin, Collidin, Parvolin) neben Chinolin und seinen Homologen [4]). Hieraus ergiebt sich eine nahe Verwandtschaft des Pyridins mit jenen Alkaloiden. In gleicher Weise hat man später das Brucin durch Erhitzen mit Aetzkali in Pyridinbasen: Lutidine und Collidine, gespalten, und hat ferner durch trockene Destillation Morphin und Pilocarpin in Pyridinbasen übergeführt. Da aber das Codeïn ein Morphinmonomethyläther und aus dem Morphin künstlich darstellbar ist, so ist auch für das Codeïn durch jene Reaction ein Zusammenhang mit dem Pyridin erwiesen. Ferner hat man zahlreiche Pflanzenbasen durch Oxydation in Pyridincarbonsäuren überführen und so einen Zusammenhang derselben mit dem Pyridin nachweisen können. So werden Chinin, Cinchonin und Cinchonidin durch Oxydation mit Salpetersäure in eine Pyridindicarbonsäure übergeführt; da aber das Chinidin in naher Beziehung zum Chinin steht, so ist man wohl berechtigt, anzunehmen, dass auch diese Chinabase ein Pyridinabkömmling sei. Ferner wird das Papaverin durch Oxydation schliesslich in eine Pyridintricarbonsäure umgewandelt, und das Narcotin bildet oxydirt zunächst Cotarnin, dann aber „Apophyllensäure", eine Verbindung, die in nächster Beziehung zu einer Pyridindicarbonsäure steht. Aus dem Nicotin erhält man durch Oxydation „Nicotinsäure", d. i. eine Pyridinmonocarbonsäure, und beim Hindurchleiten durch eine glühende Röhre Picolin, Lutidin, Collidin. Das Trigonellin hat sich als identisch erwiesen mit dem Methylbetaïn der Nicotinsäure. Aus dem Berberin entsteht durch Oxydation eine Pyridintricarbonsäure, die „Berberonsäure"; aus dem Piperidin, einem Spaltungsproducte des Piperins, Pyridin selbst. Das Atropin spaltet sich unter der Einwirkung von Säuren leicht in Tropin, und dieses kann durch Einwirkung rauchender Salzsäure in Tropidin umgewandelt werden; bromwasserstoffsaures Tropidin aber giebt beim Erhitzen auf 180° neben

[1]) B. (1883) 16, 1085. — [2]) J. pr. Chem. 69, 355. — [3]) B. (1870) 3, 746. — [4]) A. (1842) 42, 310; 44, 279.

anderen Producten Dibrommethylpyridin; und Tropidin selbst kann in α-Aethylpyridin übergeführt werden. Aus Sparteïn bildet sich bei der trockenen Destillation mit Kalk oder beim Hindurchleiten durch ein glühendes Rohr Pyridin und γ-Picolin. Endlich ist es Ladenburg gelungen, das Coniin synthetisch aus dem Pyridin darzustellen. Durch die angeführten Reactionen ist mithin für die folgenden Pflanzenbasen die Zugehörigkeit zum Pyridin erwiesen worden:

Atropin,	Morphin,
Berberin,	Narcotin,
Brucin,	Nicotin,
Chinin,	Papaverin,
Chinidin,	Pilocarpin,
Cinchonin,	Piperin,
Cinchonidin,	Sparteïn,
Codeïn,	Strychnin,
Coniin,	Trigonellin.

Ferner ist es höchst wahrscheinlich gemacht, dass auch die folgenden Pflanzenbasen Pyridinderivate sind:

Cocain,	Narceïn,
Harmalin,	Thebaïn.
Harmin,	

Dagegen aber steht für eine Anzahl wenig untersuchter und seltener vorkommender Pflanzenbasen dieser Nachweis noch aus.

3) Synthetische Bildungsweisen von Pyridinderivaten.

Während wirklich glatt verlaufende synthetische Bildungsweisen des Pyridins selbst bisher nicht bekannt sind (siehe unten), hat man für einige Pyridinabkömmlinge eine Reihe von Synthesen aufgefunden, die in mehr oder minder einfacher Weise verlaufen. In Bezug auf die allgemeine Natur dieser Synthesen lässt sich nur sagen, dass es die auch sonst durch ihre Reactionsfähigkeit ausgezeichneten Aldehyde und Ketone, bez. Ketonsäuren der Fettreihe sind, welche bei der Einwirkung von freiem Ammoniak oder von Ammoniak abgebenden Substanzen, sowie bei der Einwirkung primärer Fettbasen bei gewöhnlicher oder bei höherer Temperatur in Pyridinverbindungen übergeführt werden können. So entsteht z. B. beim Erhitzen von Acroleïn (oder von Glycerin, das dann erst in jenes umgewandelt wird) mit Ammoniak ein Methylpyridin oder Picolin; und diese Reaction ist besonders auch deswegen von Wichtigkeit, weil sie eine Erklärung giebt für die Bildung von Pyridinabkömmlingen bei der trockenen Destillation stickstoffhaltiger thierischer Abfälle. In ähnlicher Weise ist durch Erhitzen von Aldehydammoniak auf höhere Temperatur ein Collidin dargestellt worden. Ferner hat man durch Condensation von Acetessigäther, Acetaldehyd und Ammoniak eine Reihe

von Carbonsäuren homologer Pyridinbasen oder deren Reductionsproducte erhalten, welche letztere aber leicht durch Oxydation in wahre Pyridinderivate übergeführt werden können (Hantzsch). Endlich ist eine Anzahl eigenthümlicher stickstofffreier Verbindungen neuerdings bekannt geworden, in welchen man eine ringförmige Verknüpfung von fünf Kohlenstoffatomen und einem Sauerstoffatom annimmt, und welche ausserordentlich leicht, zum Theil schon bei gewöhnlicher Temperatur, durch Einwirkung von Ammoniak in Pyridinderivate übergeführt werden können. Diese Verbindungen sind deswegen von besonderem Interesse, weil ein Theil derselben, z. B. die Chelidonsäure und die Mekonsäure, im Pflanzenreiche sich finden; die Chelidonsäure in Chelidonium majus, die Mekonsäure neben den zahlreichen Opiumalkaloiden im Mohnsafte; ein anderer Theil aber aus anderen Pflanzenbasen dargestellt werden kann, z. B. die Cumalinsäure aus der Aepfelsäure. Das theilweise gleichzeitige Vorkommen derartiger Verbindungen mit wahren Pyridinderivaten in den Pflanzen legt die Vermuthung nahe, dass diese oder ähnlich zusammengesetzte, bisher noch nicht bekannte, aber leicht aus den verbreiteten Pflanzensäuren entstehende Körper bei der Bildung der Alkaloide in den Pflanzen eine wichtige Rolle spielen.

Das Pyridin.

Die Constitution des Pyridins.

Für die Beurtheilung der Zusammensetzung des Pyridins sind folgende Gesichtspunkte maassgebend:

1) Das Pyridin besitzt die empirische Formel C_5H_5N, wie durch die Elementaranalyse und die Bestimmung der Dampfdichte bewiesen wird [1].

2) Das Pyridin ist eine starke tertiäre Base, da es mit Säuren Salze bildet und sich mit Alkyljodiden, z. B. mit Aethyljodid, zu quaternären Ammoniumbasen vereinigt [2]. Es müssen mithin die drei Affinitäten des Stickstoffatoms im Pyridin durch drei Kohlenstoffaffinitäten gesättigt sein, also entweder so, dass der Stickstoff mit drei, mit zwei oder mit einem Kohlenstoffatom in Verbindung ist:

$$N\begin{cases}-C\\-C\\-C\end{cases} \text{ oder } N\begin{cases}=C\\-C\end{cases} \text{ oder } N\equiv C.$$

3) Da das Pyridin und seine Derivate ähnlich wie das Benzol eine grosse Beständigkeit gegen die verschiedensten Reagentien zeigen, so ist zuerst von Körner in einem offenen Briefe an Cannizzaro vom 20. April 1869 eine Pyridinformel aufgestellt, welche der Kekulé'schen Benzolformel völlig entspricht, und nach welcher in dem Pyridin eine geschlossene Kette von fünf Kohlenstoffatomen und einem Stickstoffatom anzunehmen ist. Dieser offene Brief Körner's, welcher seinerzeit von demselben an eine Anzahl von Fachgelehrten versandt wurde, ist abgedruckt in dem „Giornale dell' Accademia di Palermo", Jahrg. 1869 (Bd. V) und heisst es daselbst:

„L'isomérie qui existe entre l'aniline et la picoline est complètement inexpliquée jusqu'ici. Qu'il me soit permis de représenter ici au moyen

---

[1]) Anderson, Transact. of the Royal Soc. of Edinb. 20, 247. — [2]) Anderson, a. a. O. p. 219.

d'une formule une idée que je m'avais faite sur la constitution de la pyridine et qui ne me paraît pas sans interêt. Voici cette formule:



Az

Non seulement cette manière de voir rend compte de la transformation de la naphtaline en pyridine observée par M. Perkin et de la préparation de cette base par déshydratation du nitrate d'amyle, réalisée par M. M. Chapman et Smith, mais elle explique aussi pourquoi cette série commence par un terme à cinq atomes de carbone" [1]).

Dieser Körner'sche offene Brief ist seinerzeit in einer deutschen Zeitschrift nicht abgedruckt worden, und so erklärt es sich, dass diese Formel des Pyridins erst später allgemein bekannt wurde, und dass Zweifel bezüglich der Priorität, selbst noch in neuester Zeit aufgetaucht sind [2]). Citirt findet sich die Körner'sche Pyridinformel zuerst 1870 von Baeyer [3]). Ein Jahr später wurde von Dewar, wie es scheint, völlig unabhängig von Körner, die gleiche Hypothese aufgestellt und allgemeiner bekannt [4]).

Nach dieser Ansicht ist in dem Pyridin eine geschlossene Kette von fünf Kohlenstoffatomen und einem Stickstoffatom anzunehmen, so zwar, dass jedes der fünf Kohlenstoffatome mit einem Wasserstoffatom in Verbindung ist, gerade so wie in dem Benzol eine geschlossene Kette von sechs Kohlenstoffatomen vorausgesetzt wird, deren jedes mit einem Wasserstoffatom verbunden ist. Da ferner das Pyridin eine tertiäre Base, so ist anzunehmen, dass das Stickstoffatom mit einem benachbarten Kohlenstoffatom durch einfache Bindung, mit einem zweiten aber durch doppelte Bindung verkettet ist, während zwischen den Kohlenstoffatomen eine abwechselnd einfache und doppelte Bindung stattfindet. Es tritt dann eine vollständige Analogie zwischen dieser Körner'schen Pyridinformel und der Kekulé'schen Benzolformel zu Tage:

Benzol	Pyridin
CH	CH
HC CH	HC CH
HC CH	HC CH
CH	N

Benzol Pyridin

---

[1]) Vergl. Schultz, Chemie des Steinkohlentheers 1886 (2. Aufl.) S. 427. — [2]) Ladenburg, B. (1883) 16, 2063; und H. E. Armstrong, Journ. of the Soc. of chem. Ind. Vol. VII, Nr. 7 und Monit. scient. de D. Quesneville 1887, Novemberheft p. 1308. — [3]) A. 155, 282 u. 321. — [4]) Z. 1871, S. 117.

Es ist indessen auch noch denkbar, dass die zur einfachen Verkettung der fünf Kohlenstoffatome und des Stickstoffatoms unter einander nicht dienenden Valenzen dieser Atome in anderer Weise als nach der Körner'schen Formel gebunden sind, wie es folgende Formeln zeigen:

CH	CH	CH	CH	CH
HC CH	HC CH	HC CH	HC CH	HC CH
HC CH	HC CH	HC CH	HC CH	HC CH
N	N	N	N	N
1	2	3	4	5
Körner'sche Formel				

Während die erste von Körner und von Dewar aufgestellte Formel lange Zeit als die allein richtige anerkannt wurde, ist später von verschiedenen Forschern die dritte Formel aufgestellt und bevorzugt worden; es wird sogleich gezeigt werden, welche Gründe für die eine oder die andere Formel sprechen.

Die fünfte Formel ist von Ciamician und Dennstedt [1]) auf Grund der von ihnen gefundenen Bildung des Monochlor- oder Monobrompyridins aus dem Pyrrolkalium und Chloroform resp. Bromoform aufgestellt worden; sie würde mit neun einfachen Bindungen der Prismenformel des Benzols entsprechen, ebenso wie man die vierte Formel mit gleichfalls neun Bindungen als eine Projection einer Octaëderformel des Pyridins ansehen könnte (siehe unten).

Die zweite Formel endlich ist niemals in Betracht gezogen worden; sie nähert sich, wenigstens was die Bindungsart des Stickstoffatoms betrifft, der Körner'schen Formel.

Es sei ferner erwähnt, dass J. Thomsen [2]) auf Grund seiner Untersuchungen über die Verbrennungswärme des Pyridins zu dem Schlusse kommt, dass sowohl die erste wie die fünfte Formel unrichtig sei, dass man überhaupt dem Pyridin eine von derjenigen des Benzols abweichende Constitution beilegen müsse, und dass man die Zusammensetzung des Pyridins durch folgende Formel mit einwerthigem Stickstoff wiedergeben könne:

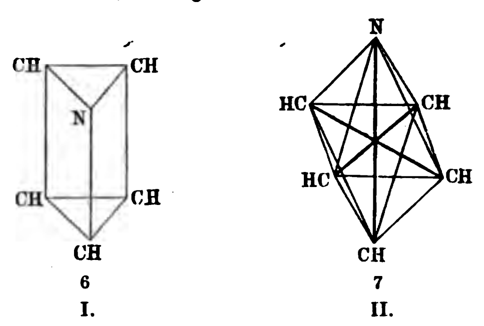
```
      ⁄CH—CH
N—CH  ╳  |
      ＼CH—CH
```

Eine derartige Annahme entbehrt indessen einer jeden experimentellen Begründung.

Endlich kann man auch, wie beim Benzol, da die angeführten Formeln über die Lagerung der Atome des Pyridins im Raume zunächst

[1]) B. (1881) 14, 1182. — [2]) Thermochem. Unters. 4, 332.

keine Rechenschaft geben, versuchen, die Zusammensetzung des Pyridins durch eine der Prismenformel oder der Octaëderformel des Benzols entsprechende Formel wiederzugeben:



Die erstere Formel ist leicht verständlich, und lässt erkennen, wie die je drei verfügbaren Affinitäten des Stickstoffatoms bez. der fünf Methingruppen ≡CH den neun Kanten des Prismas entsprechen. In die Ebene projicirt würde, wie schon erwähnt, diese Prismenformel mit der fünften Formel zusammenfallen.

Legt man die Octaëderformel zu Grunde, so muss man — wie beim Benzol — annehmen, dass die fünf Kohlenstoffatome und das Stickstoffatom entweder in der Richtung von neun der zwölf Kanten des regulären Octaëders, oder in der Richtung der drei Axen des Octaëders, und ausserdem je zweier Kanten desselben unter einander sich binden [1]).

Projicirt man diese Formel wiederum in die Ebene, so ergiebt sich die Uebereinstimmung dieser Formel mit der vierten.

Untersucht man nun, welche Gründe sich für die eine und die andere Formel geltend machen lassen können, so ergiebt sich Folgendes.

4) Die synthetischen Bildungsweisen des Pyridins können sämmtlich als Beweis für die eine oder die andere Pyridinformel nicht angesehen werden, weil keine einzige derselben in glatter Weise verläuft. Vielmehr kann zunächst nur die Bildung des Pyridins aus dem Chinolin, C_9H_7N, bez. aus der hieraus gewonnenen Pyridindicarbonsäure einen Anhalt für die Beurtheilung der Constitution des Pyridins gewähren.

Dem Chinolin wird, wie später ausführlich gezeigt wird, auf Grund seiner synthetischen Bildungsweisen folgende Constitutionsformel beigelegt:

HC CH
HC C CH
HC C CH
CH N

[1]) Vergl. L. Meyer, Moderne Theor. d. Chem., 4. Aufl. (1883), S. 262 und J. Thomsen, B. (1886) 19, 2944 ff.

Das Chinolin bildet bei der Oxydation eine Pyridindicarbonsäure, $C_5H_3N(COOH)_2$, und diese geht unter Abspaltung von Kohlensäure in Pyridin, C_5H_5N, über. Demnach müssten die Pyridindicarbonsäure und das Pyridin folgende Constitutionsformeln besitzen:

```
          CH                       CH
COOHC /\ CH               HC /\ CH
COOHC \/ CH               HC \/ CH
          N                        N
```

Pyridindicarbonsäure — Pyridin

Indessen sind in neuerer Zeit verschiedentlich Gründe gegen diese Pyridinformel und für die dritte Formel geltend gemacht worden.

Zuerst wurde von Lieben und Haitinger[1]) bei Gelegenheit ihrer Untersuchungen über Chelidonsäure die Vermuthung ausgesprochen, dass der Stickstoff im Pyridin an drei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sei:

```
     CH
HC /|\ CH
HC \|/ CH
     N
```

weil die aus der Chelidonsäure, $C_7H_4O_6$, zu erhaltende Ammonchelidonsäure, $C_7H_5NO_5$, leicht in ein Oxypyridin, C_5H_5NO, unter Kohlensäureabspaltung übergeführt werden könne, und weil die „Beziehungen der Ammonchelidonsäure zur Chelidonsäure es sehr wahrscheinlich machten, dass in ihr der Stickstoff an drei verschiedene Kohlenstoffatome zugleich gebunden" sei. Würde bei der Bildung des Oxypyridins und bei derjenigen des Pyridins aus dem letzteren eine Atomumlagerung nicht eintreten, so müsste aber auch die gleiche Bindungsweise des Stickstoffatoms im Oxypyridin und im Pyridin, wie in der Ammonchelidonsäure statthaben. Abgesehen davon, dass diese Beweisführung sich auf die gleichfalls nicht ganz unzweifelhaft festgestellte Formel der Chelidonsäure stützt, ist von denselben Forschern später nachgewiesen worden, dass das sogenannte Oxypyridin, das sie erhielten, nicht die Formel:

```
     C (OH)
HC /|\ CH
HC \|/ CH
     N
```

1) B. (1883) 16, 1262 und M. 4, 339.

sondern die Formel:

CO, HC, CH, HC, CH, NH

besitzt, d. h. also kein eigentliches Oxypyridin ist [1]). Es ist dies daher zunächst kein Beweis gegen die Unrichtigkeit der Körner'schen Pyridinformel.

Kurze Zeit nach Veröffentlichung der ersten Arbeit von Lieben und Haitinger wurde von C. Riedel, gestützt auf ganz andere Gründe, die dritte Pyridinformel wahrscheinlich gemacht [2]). Derselbe erhielt bei der Oxydation des „β-Aethylchinolin", $C_9H_6N.C_2H_5$, eine „β-Chinolincarbonsäure":

N, C_2H_5 — N, COOH

β-Aethylchinolin — β-Chinolincarbonsäure

Diese Säure erwies sich als identisch mit einer aus der Acridinsäure, $C_9H_5N(COOH)_2$, durch Kohlensäureabspaltung entstehenden Säure, $C_9H_6N.COOH$. Nun wurde die Acridinsäure zuerst von Graebe und Caro durch Oxydation des Acridins dargestellt [3]). Weil aber dem Acridin bis dahin die empirische Formel $C_{12}H_9N$ und die Constitutionsformel [4]):

HC, N, HC, C, CH, HC, CH, C, C, C, H_2C, CH, CH

gegeben wurde, so konnten die Acridinsäure und die daraus entstehende Chinolincarbonsäure, wenn diese Acridinformel richtig war, nur folgende Constitutionsformeln besitzen:

---

[1]) B. (1885) 18, 929 u. M. 6, 323. — [2]) B. (1883) 16, 1609. — [3]) B. (1880) 13, 100. — Ibid. S. 102.

Acridinsäure

γ-Chinolincarbonsäure

d. h. die Chinolincarbonsäure musste die „γ-Säure", aber nicht die „β-Säure" sein. Da aber für das erwähnte Aethylchinolin aus anderen Gründen die β-Stellung der Aethylgruppe feststeht, und diese mithin auch für die Carboxylgruppe der daraus erhaltenen Chinolincarbonsäure sich ergiebt, so kann die bisherige Acridinformel nicht richtig sein. Riedel nimmt deswegen a. a. O. an, dass dem Acridin statt der bisherigen empirischen Formel $C_{12}H_9N$ vielmehr die Formel $C_{13}H_9N$ zukomme, und dass dasselbe folgende Constitutionsformel besitze:

Acridin

Es würden dann — moleculare Umlagerungen ausgeschlossen — der Acridinsäure und der Chinolincarbonsäure nicht die oben angeführten, sondern die folgenden Constitutionsformeln zukommen:

Acridinsäure

β-Chinolincarbonsäure

und hieraus würden sich dann für das Chinolin und weiter für das Pyridin folgende Formeln ergeben:

Chinolin

Pyridin

Die Richtigkeit der Riedel'schen Acridinformel wurde unmittelbar darauf durch die Synthese des Acridins aus dem Formyldiphenyl-

amin beim Erhitzen mit Chlorzink, sowie durch andere Synthesen bestätigt [1]):

```
HC  H  O  H  CH                        HC  CH  CH
HC/\C  CH  C/\CH                 HC/\C/\C/\CH
  |  ||   |   ||  |    — H2O =    |  ||  ||  |
HC\/C     C\/CH                  HC\/C\/C\/CH
 CH   N    CH                       CH  N  CH
```

Formyldiphenylamin — Acridin

Wenn man daher nicht bei der Ueberführung des Acridins in die Chinolindicarbonsäure, oder bei der Bildung des Pyridins aus dem Chinolin Aenderungen der inneren Bindungsweisen des Stickstoffatoms und der Kohlenstoffatome annehmen will, so sind die angeführten Thatsachen allerdings schwer ins Gewicht fallend für die Riedel'sche und gegen die Körner'sche Pyridinformel.

Mit der Riedel'schen Formel lassen sich auch die unten zu besprechenden synthetischen Bildungsweisen des Pyridins und der homologen Basen wohl vereinigen; indessen lässt sich nicht leugnen, dass sich diese Reactionen auch mit der Körner'schen Formel gleich gut reimen; und gewisse Bildungsweisen des Chinolins endlich (siehe dieses) würden sich in einfacherer Weise bei Zugrundelegung der Körner'schen Formel deuten lassen [2]).

Eine weitere Stütze für die Richtigkeit der Riedel'schen Pyridinformel versuchte A. Hantzsch [3]) beizubringen. Derselbe erhielt bei Einwirkung von Ammoniak auf Benzaldehyd und Acetessigester in später zu erörternder Weise den Aethylester einer Phenyllutidindicarbonsäure:

$$C_5N \begin{cases} C_6H_5 \\ (CH_3)_2 \\ (COOC_2H_5)_2 \end{cases}$$

Durch Ueberführung dieser Säure in eine Tetracarbonsäure, $C_5NC_6H_5(COOH)_4$, und Erhitzen der letzteren wird „γ-Phenylpyridin", $C_5H_4NC_6H_5$, gebildet. Hieraus ergiebt sich zunächst, dass bei der Bildung des Phenyllutidindicarbonsäureesters das Phenyl des Benzaldehydes in die γ- oder „Parastellung" zum Stickstoff tritt. Das Gleiche folgert Hantzsch dann auch bei der Entstehung des Collidindicarbonsäureesters, $C_5N(CH_3)_3(COOC_2H_5)_2$, aus Acetaldehydammoniak und Acetessigester in Bezug auf die Methylgruppe des Acetaldehydammoniaks. Wenn man aber die Voraussetzung als richtig ansieht, dass in dem Pyridin die fünf Kohlenstoffatome und das Stickstoffatom eine ringförmig geschlossene

---

[1]) Bernthsen, B. (1883) **16**, 767; Bernthsen u. Bender, ibid. S. 1802 u. 1971; O. Fischer, ibid. S. 1820; O. Fischer u. Körner, B. (1884) **17**, 101; C. Gräbe, ibid. S. 1370; R. Möhlau, B. (1885) **18**, 2451. — [2]) Vergl. Bernthsen u. Bender, B. (1883) **16**, 1974; E. Fischer, B. (1884) **17**, 1799. — [3]) Ibid. S. 1512.

Kette bilden, so dass mithin zwei Kohlenstoffatome sich in der Orthostellung zum Stickstoff befinden, so muss der Stickstoff des Acetaldehydammoniaks bei dieser Synthese sich mit zwei Kohlenstoffatomen des Acetessigesters in solcher Weise verbinden. Vorausgesetzt nun, dass bei dieser Reaction der Stickstoff des Aldehydammoniaks nach wie vor mit dem Kohlenstoffatom der Aldehydgruppe verbunden bleibt, so ergiebt sich daraus, dass in dem so entstehenden Pyridinderivate und mithin auch im Pyridin selbst der Stickstoff mit drei verschiedenen Kohlenstoffatomen verbunden ist. Die Synthese des Collidindicarbonsäureäthers könnte dann durch folgende Gleichung wiedergegeben werden:

$$\begin{array}{c} COOC_2H_5.CH_2 \\ | \\ CH_3.CO \end{array} + \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ HC.OH \\ | \\ HNH \end{array} + \begin{array}{c} H_2C.COOC_2H_5 \\ | \\ OC.CH_3 \end{array}$$

$$= 3H_2O + H_2 + \begin{array}{ccc} & CH_3 & \\ & | & \\ & C & \\ COOC_2H_5.C & & C.COOC_2H_5 \\ \| & & \| \\ CH_3.C & & C.CH_3 \\ & N & \end{array}$$

Es lässt sich indessen, wie Hantzsch selbst hervorhebt, nicht leugnen, dass diese Reaction nicht als ein absolut sicherer Beweis für die Richtigkeit der dritten Pyridinformel angesehen werden kann; denn es bleibt vorläufig unbewiesen, ob das Aldehydammoniak, $CH_3.CH.OH.NH_2$, bei dieser Reaction wirklich als solches reagirt, oder nicht vielleicht in seine Bestandtheile zerfällt; und im letzteren Falle würde die Bildung eines Pyridinderivates auch mit der Körner'schen Formel vereinbar sein.

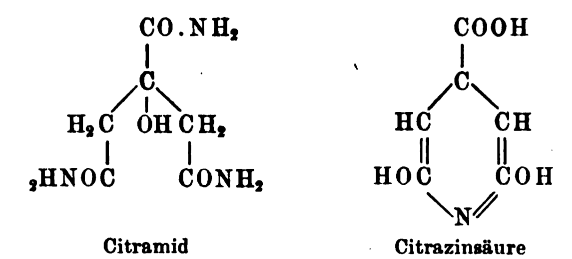
Einen letzten Beweis für die Richtigkeit der dritten Pyridinformel hat endlich Ruhemann zu erbringen versucht auf Grund der zuerst von Hofmann und Behrmann beobachteten Umwandlung der Citronensäure in Pyridinderivate.

Aus dem Amid der Citronensäure, dem Citramid, erhielten A. W. Hofmann und Behrmann [1]) beim Erwärmen mit Schwefelsäure Citrazinsäure oder Dioxyisonicotinsäure, $C_5H_2N(OH)_2COOH$, nach folgender Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_2CONH_2 \\ | \\ C(OH).CONH_2 \\ | \\ CH_2CONH_2 \end{array} = C_6H_5NO_4 + 2NH_3$$

[1]) B. (1884) 17, 2681.

Die genannten Forscher heben hervor, dass die Schliessung des Pyridinringes hier nur so vor sich gehen kann, dass der Stickstoff des letzteren zu der Carboxylgruppe in die Parastellung tritt:



Citramid Citrazinsäure

wobei es allerdings noch dahingestellt bleiben müsse, ob die beiden Hydroxylgruppen in der Ortho- oder Metastellung zur Carboxylgruppe sich befinden.

Um diese Reaction weiter aufzuklären und insonderheit festzustellen, in welcher Weise die Hydroxylgruppe des Citramides bei der Bildung des Pyridinringes betheiligt sei, untersuchte Ruhemann [1]) die Einwirkung von Ammoniak auf Acetylcitronensäureäthyläther:

$$\begin{array}{l} CH_2COOC_2H_5 \\ | \\ C(OC_2H_3O)COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2COOC_2H_5 \end{array}$$

Diese Verbindung ist dadurch ausgezeichnet, dass in ihr die Acetylgruppe sehr lose gebunden ist; so wird dieselbe z. B. bei schwachem Erwärmen des Esters mit Phenylhydrazin leicht abgespalten, indem sich Acetylphenylhydrazin bildet. Bei der Einwirkung von Ammoniak, und zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur, wandelt sich der Acetylcitronensäureäther in das Amid der Citrazinsäure um:

$$C_{14}H_{22}O_8 + 3NH_3 = \underset{\text{Citrazinamid.}}{C_6H_6N_2O_3} + CH_3CONH_2 + H_2O + 3C_2H_6O$$

Aus der leichten Beweglichkeit der Acetylgruppe in der ursprünglichen Verbindung aber lässt sich schliessen, dass bei der Bildung des Pyridinringes die eine Amidogruppe auf die Acetylgruppe einwirkt, so dass das Stickstoffatom mit dem zu ihm in der Parastellung befindlichen Kohlenstoffatom unmittelbar in Verbindung tritt. Es würde dann die Bildung und die Constitution des Citrazinamides folgendermaassen wiederzugeben sein:

---

[1]) B. (1887) 20, 799.

```
a)    COOC2H5                                  CONH2
         |                                       |
       __C__                                   __C__
      /  |  \                                 /  |  \
H2C   OC2H3O  CH2        + 3NH3 = H2C     OC2H3O  CH2
 |             |                    |              |
OC           COOC2H5               OC            CO.NH2
  \                                  \
   OC2H5                              NHH
                                                   + 3C2H6O
b)    CONH2                          CONH2
        |                              |
      __C__                            C
     /  |  \                         / | \
H2C   OC2H3O  CH2        =      HC     |   CH     + C2H4O2 + NH3
 |     |       |                ||     |   ||
OC     H      CO  .NH2         HOC     |   COH
  \                               \    |  /
   ----N  H                            N
```

In dem Citrazinamid bez. der Citrazinsäure wäre demnach das Stickstoffatom mit drei verschiedenen Kohlenstoffatomen in Verbindung getreten, und das Gleiche und mithin die dritte Formel würde sich dann für das Pyridin ergeben. Gegen diese Beweisführung lässt sich indessen auch wieder ein Einwand erheben, sofern bei der Entstehung sowohl der Citrazinsäure wie des Citrazinamides die Bildung der beiden an dem Pyridinkern befindlichen Hydroxylgruppen nur durch eine Wanderung je eines Wasserstoffatomes von einem Kohlenstoffatom zu einem anderen zu erklären ist. Wenn aber überhaupt eine solche intramoleculare Wanderung der Atome schon bei gewöhnlicher Temperatur möglich ist, so kann dieselbe auch von einem Wechsel in der Bindungsart der Kohlenstoffatome und des Stickstoffatomes unter einander begleitet sein.

Zieht man einen Schluss aus den angeführten Thatsachen, so ergiebt sich zunächst, dass die Frage nach der Constitution des Pyridins auf das Engste mit derjenigen nach der Zusammensetzung des Chinolins zusammenhängt. Aber wenn auch für letzteres eine Formel sehr wahrscheinlich gemacht worden ist, in welcher der Stickstoff mit drei Kohlenstoffatomen verbunden ist, so lässt sich doch weder für das Chinolin, noch für das Pyridin zur Zeit eine bestimmte Wahl zwischen den beiden Formeln treffen. Vielleicht liegen auch hier nicht nur für das Chinolin, sondern auch für das Pyridin feinere Isomerien vor, die durch das Experiment nachzuweisen der weiteren Forschung vorbehalten bleiben muss (Lellmann[1]).

5) Weiteres Material für die Beurtheilung der verschiedenen Pyridinformeln bieten die Derivate des Pyridins. Wie eine der Hauptstützen für die bekannten Benzolformeln die Thatsache ist, dass nur eine Reihe von Monosubstitutionsderivaten bekannt ist, so muss eine Constitutions-

[1]) A. **237**, 318 u. B. (1887) **20**, 1446 u. 2172.

formel des Pyridins auch dem Umstande Rechnung tragen, dass drei, aber nur drei Monosubstitutionsderivate des Pyridins, z. B. drei Pyridinmonocarbonsäuren dargestellt sind. Nun würden sich, bei Zugrundelegung der ersten Formel folgende Monoderivate vom Pyridin ableiten lassen, wenn mit X ein einwerthiges Radical bezeichnet wird:

I	II	III	IV	V
CH	CH	CX	CH	CH
HC CH	HC CX	HC CH	XC CH	HC CH
HC CX	HC CH	HC CH	HC CH	XC CH
N	N	N	N	N

Es wären demnach fünf anstatt drei Monoderivate des Pyridins der Theorie nach möglich. Aehnlich indessen, wie man bei Zugrundelegung der Kekulé'schen Benzolformel:

4
CH
5 HC CH 3
6 HC CH 2
CH
1

die Stellung 1,2 und 1,6 als identisch ansieht, obwohl im einen Falle die beiden Kohlenstoffatome durch einfache, im anderen Falle durch doppelte Bindung mit einander verknüpft sind; so kann man auch von den obigen Formeln der theoretisch möglichen Monoderivate des Pyridins die erste und fünfte, sowie die zweite und vierte als identisch ansehen, so dass mit dieser Voraussetzung die Körner'sche Pyridinformel der Thatsache von der Existenz von nur drei Monoderivaten genügt.

Bei Zugrundelegung der dritten Pyridinformel würden folgende Monosubstitutionsderivate vom Pyridin sich ableiten:

I	II	III
4		
CH	CH	CX
5 HC CH 3	HC CX	HC CH
6 HC CX 2	HC CH	HC CH
N	N	N
1		

Mehr Isomere sind hier nicht möglich, da die Stellungen 1,2 und 1,6 resp. 1,3 und 1,5 als vollkommen identisch anzusehen sind, wenn auch ein directer Beweis zur Zeit noch dafür fehlt, dass diese beiden

Paare von Wasserstoffatomen völlig symmetrisch zum Stickstoffatom liegen. Es würde also diese Formel in noch ungezwungenerer Weise als die Körner'sche Formel den Thatsachen Rechnung tragen. Nur ein Einwand lässt sich hiergegen erheben: dass nämlich in dieser Formel auch die Stellungen 1,2 resp. 1,6 mit der Stellung 1,4 identisch erscheinen können, da die betreffenden drei Kohlenstoffatome sämmtlich durch einfache Bindung mit dem Stickstoffatom verbunden sind. Es würden dann nur zwei isomere Monoderivate existiren können, was der Erfahrung widerspricht.

In ähnlicher Weise lässt sich aber auch mit den übrigen oben angeführten Pyridinformeln die Existenz von nur drei Monoderivaten vereinigen, so dass diese Thatsache kein zwingender Beweis für die eine oder die andere dieser Formeln sein kann.

Man bezeichnet die drei Reihen isomerer Monosubstitutionsderivate des Pyridins als α-, β- und γ-, oder als 1- (resp. 5-), 2- (resp. 4-) und 3-Derivate:

3 γ
4 β' β 2
5 α' α 1
N

Die α-Derivate entsprechen in gewissem Sinne, in Bezug auf die Stellung der Substituenten zum Stickstoffatom, den Ortho-, die β-Derivate den Meta- und die γ-Derivate den Paraverbindungen der Benzolreihe.

6) Wenn ein zweiter gleicher Substituent in das Pyridin eingeführt wird, so sind bei Anwendung der Körner'schen oder der dritten Formel folgende sechs Isomere möglich:

CH CX CH CH CX CH
HC CX HC CH XC CH HC CH HC CX XC CX
HC CX HC CX HC CX XC CX HC CH HC CH
N N N N N N

oder:

CH CX CH CH CX CH
HC CX HC CH XC CH HC CH HC CX XC CX
HC CX HC CX HC CX XC CX HC CH HC CH
N N N N N N

Alle anderen weiter noch zu construirenden Formeln sind mit einer der hier aufgeführten identisch; und ebenso würden sich auch von den

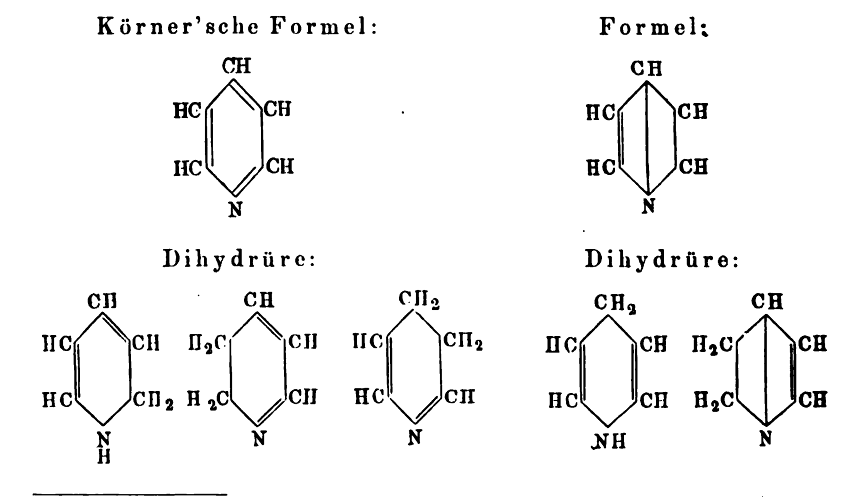
übrigen Pyridinformeln je sechs isomere Verbindungen $C_5NH_3X_2$ ableiten. Man bezeichnet diese Isomeren als $\alpha\beta$-, $\alpha\gamma$-, $\alpha\beta'$-, $\alpha\alpha'$-, $\beta\gamma$-, $\beta\beta'$-, bez. als 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 2,3-, 2,4-Derivate.

Sind die Substituenten ungleich, so erhöht sich die Anzahl der möglichen Isomeren.

Wenn drei gleiche einwerthige Gruppen in das Pyridin eintreten, so sieht die Theorie wiederum sechs Isomere, bei vier gleichen Substituenten drei Isomere, und endlich wenn alle Wasserstoffatome durch das gleiche Radical ersetzt werden nur eine einzige Verbindung voraus.

Ganz allgemein werden, wenn in dem Pyridinkern n Wasserstoffatome durch einwerthige Radicale vertreten sind, ebenso viele Isomere der Theorie nach zu erwarten sein, als wenn im Benzol n + 1 Wasserstoffatome durch einwerthige Gruppen ersetzt sind, von welchen letzteren eine verschieden von allen anderen ist, wie das die nebenstehende vergleichende Tabelle zeigt[1]).

7) Auch die bisher nur wenig untersuchten Additionsproducte des Pyridins könnten vielleicht zur Bestätigung der einen oder der anderen Pyridinformel herangezogen werden. Wie A. Calm hervorhebt, würden sich nach der Körner'schen Formel je drei Di- und Tetrahydrüre vom Pyridin ableiten; nach der dritten Formel wären aber nur je zwei Di- oder Tetrahydrüre zu erwarten:



[1]) Vergl. Oechsner de Coninck und Essner, Bull. soc. chim. (1884) 41, 175.

Uebersicht über die Anzahl der theoretisch möglichen isomeren Substitutionsderivate des Pyridins und des Benzols.

Pyridin, C_5H_5N	Zahl der Isomeren	Benzol, C_6H_6	Zahl der Isomeren
Monoderivate.			
$(C_5H_4N)A$	3	C_6H_5A	1
Diderivate.			
$(C_5H_3N)AA$	6	C_6H_4AA	3
$(C_5H_3N)AB$	10	C_6H_4AB	3
Triderivate.			
$(C_5H_2N)AAA$	6	C_6H_3AAA	3
$(C_5H_2N)AAB$	16	C_6H_3AAB	6
$(C_5H_2N)ABC$	30	C_6H_3ABC	10
Tetraderivate.			
$(C_5HN)AAAA$	3	C_6H_2AAAA	3
$(C_5HN)AAAB$	10	C_6H_2AAAB	6
$(C_5HN)AABB$	16	C_6H_2AABB	12
$(C_5HN)AABC$	30	C_6H_2AABC	16
$(C_5HN)ABCD$	120[1])	C_6H_2ABCD	30
Pentaderivate.			
$(C_5N)AAAAA$	1	$C_6HAAAAA$	1
$(C_5N)AAAAB$	3	$C_6HAAAAB$	3
$(C_5N)AAABB$	6	$C_6HAAABB$	6
$(C_5N)AAABC$	10	$C_6HAAABC$	10
$(C_5N)AABBC$	16	$C_6HAABBC$	16
$(C_5N)AABCD$	30	$C_6HAABCD$	30
$(C_5N)ABCDE$	120	$C_6HABCDE$	120
Hexaderivate.			
—	—	$C_6ABCDEF$	120

[1]) A. a. O. giebt Oechsner de Coninck an, dass nur 60 Tetrasubstitutionsproducte, dagegen aber 120 Pentasubstitutionsproducte theoretisch möglich sind. Indessen ist leicht einzusehen, dass es ebenso viele Isomere der Formel $(C_5HN)ABCD$, als Isomere $(C_5N)ABCDE$ geben muss; denn auch in jenem Falle sind fünf verschiedene Substituenten, darunter ein Wasserstoffatom mit dem Pyridinreste verbunden.

Tetrahydrüre: Tetrahydrüre:

CH_2	CH	CH_2	CH_2	CH
HC CH_2	H_2C CH	H_2C CH_2	H_2C CH	H_2C CH_2
HC CH_2	H_2C CH_2	H_2C CH	H_2C CH	H_2C CH_2
NH	NH	N	NH	N

Indessen dürfte es nicht ganz leicht sein, auf experimentellem Wege im einen oder anderen Sinne zu entscheiden.

Relative Ortsbestimmung.

In ähnlicher Weise, wie in der aromatischen Reihe die drei isomeren Phtalsäuren oder Benzoldicarbonsäuren als Grundlage dienen, die Zugehörigkeit eines Disubstitutionsproductes zur Ortho-, Meta- oder Parareihe nachzuweisen, so sucht man auch in der Pyridinreihe, um die Frage der relativen Stellung der Substituenten in den einfach substituirten Pyridinabkömmlingen zu entscheiden, die betreffenden Derivate in eine der drei isomeren Pyridinmonocarbonsäuren: die α- oder Picolinsäure, die β- oder Nicotinsäure und die γ- oder Isonicotinsäure überzuführen. Die Mittel, welche hierzu dienen, sind ähnliche wie in der Benzolreihe. So kann man z. B. die homologen Basen des Pyridins durch Oxydation in die entsprechenden Carbonsäuren überführen:

$$C_5H_4N.CH_3 + O_3 = C_5H_4N.COOH + H_2O.$$

Ferner giebt eine Pyridinsulfosäure beim Erhitzen mit Cyankalium das Nitril der betreffenden Carbonsäure; und da ferner die Sulfosäure durch Schmelzen mit Aetzkali auch in die entsprechende Oxyverbindung übergeführt werden kann, die Oxyverbindungen aber zum Theil aus den entsprechenden Halogenderivaten des Pyridins durch Erhitzen mit Natriumalkoholat dargestellt werden können, so sind hierdurch Beziehungen zwischen den genannten Verbindungen und Mittel nachgewiesen, um die Zugehörigkeit dieser Verbindungen zu einer der drei Reihen festzustellen. Derartige Reactionen sind aber namentlich für die mehrfach substituirten Pyridinabkömmlinge erst wenig bekannt und durchgeführt worden; in vielen Fällen ist man daher, wenn nicht die synthetische Bildungsweise oder etwaige Spaltungsproducte (z. B. Bildung bestimmter Pyridinmonocarbonsäuren aus Pyridindicarbonsäuren beim Erhitzen) einen Anhalt dafür gewähren, noch nicht in der Lage, die relative Stellung der in den Pyridinkern eingetretenen Radicale nachzuweisen.

Absolute Ortsbestimmung.

Die Mittel zur absoluten Ortsbestimmung sind verhältnissmässig wenig zahlreich. Skraup hat zuerst hier versucht, bestimmte Grundlagen zu schaffen. Derselbe wies darauf hin, dass die Pyridinmonocarbonsäuren, $C_5H_4N.COOH$, verglichen werden können mit den drei isomeren Amidobenzoësäuren:

$$C_6H_4{NH_2 \atop COOH}.$$

Es ist nun eine ziemlich allgemeine Regel bei den aromatischen Verbindungen, dass die Orthoderivate einen niedrigeren Schmelzpunkt und Siedepunkt zeigen, als die Metaderivate, und diese wieder einen niedrigeren als die Paraverbindungen.

Vergleicht man nun die Schmelzpunkte der drei isomeren Amidobenzoësäuren einerseits, und der drei isomeren Pyridincarbonsäuren andererseits mit einander, so ergiebt sich Folgendes:

Schmelzpunkte der Amidobenzoësäuren:

Ortho:	Meta:	Para:
145°	174°	186°

Schmelzpunkte der Pyridinmonocarbonsäuren:

Picolinsäure:	Nicotinsäure:	Isonicotinsäure:
134,5 bis 136°	229,5 bis 230°	309,5°.

Wenn man für die Picolinsäure die α-Stellung der Carboxylgruppe (immer auf den Stickstoff bezogen), für die Nicotinsäure die β- und für die Isonicotinsäure die γ-Stellung annimmt, so ergiebt sich eine vollständige Analogie sowohl in Bezug auf die Erhöhung des Schmelzpunktes von der Ortho- bis zur Paraverbindung hin, sowie auch darin eine Uebereinstimmung mit den aromatischen Verbindungen, dass der Unterschied des Schmelzpunktes zwischen Ortho- und Metaverbindung ein grösserer ist, als zwischen Meta- und Paraverbindung. Damit steht dann ferner auch im Einklange, dass einerseits die Paraverbindungen der aromatischen Reihe im Allgemeinen beständiger sind, als die Meta- und Orthoverbindungen, und dass wiederum die Picolinsäure am leichtesten Kohlensäure abspaltet und in Pyridin übergeht, während die Isonicotinsäure noch beständiger als die Nicotinsäure ist. Daher werden auch beim Erhitzen der Pyridinpolycarbonsäuren in erster Linie die γ- und die β-Pyridinmonocarbonsäuren erhalten werden, während die dem Stickstoff benachbarte Carboxylgruppe zuerst Kohlensäure abspaltet (Skraup[1]). So entsteht z. B. aus der Chinolinsäure, einer Pyridindicarbon-

[1]) M. 1, 800.

säure, für welche die $\alpha\beta$-Stellung der beiden Carboxylgruppen aus ihrer Bildung durch Oxydation des Chinolins unzweifelhaft sich ergiebt (vergl. S. 27), nur Nicotinsäure, nicht aber Picolinsäure.

Indessen könnte man hiergegen einwenden, dass durch den Vergleich der Pyridinderivate mit den Verbindungen der aromatischen Reihe für jene zwar mit grosser Wahrscheinlichkeit, nicht aber mit Sicherheit die Stellungsfrage entschieden sei. Es ist deshalb wichtig, dass auch ein unmittelbarer Beweis für die oben angenommene Constitution der Picolinsäure, Nicotinsäure und Isonicotinsäure erbracht worden ist (Skraup und Cobenzl[1]). Diese drei Pyridinmonocarbonsäuren können nämlich durch Oxydation aus drei verschiedenen Phenylpyridinen, $C_5H_4N.C_6H_5$, erhalten werden. In diesen Phenylpyridinen nimmt die Phenylgruppe resp. die α- die β- oder die γ-Stellung ein, wie sich aus ihrer synthetischen Bildungsweise ergiebt.

Das α- oder β-Phenylpyridin entsteht nämlich durch Bildung zunächst eines α-, bez. β-Naphtochinolins, aus α- oder β-Naphtylamin beim Erhitzen mit Glycerin und Schwefelsäure. Beide Naphtochinoline gehen bei der Oxydation in Phenylpyridindicarbonsäuren über, deren Constitution aus den folgenden Formeln ersichtlich ist:

α-Naphtochinolin

α-Phenylpyridindicarbonsäure

β-Naphtochinolin

β-Phenylpyridindicarbonsäure

Aus beiden Phenylpyridindicarbonsäuren entstehen bei der Destillation mit Kalk zwei Phenylpyridine, das α- resp. das β-Phenylpyridin, für welche beiden Verbindungen sich folgende Constitutionsformeln ergeben:

[1]) M. 4, 436.

C_6H_5 CH C CH N CH CH	C_6H_5 CH C N HC CH CH
α-Phenylpyridin	β-Phenylpyridin

Werden diese beiden Phenylpyridine endlich oxydirt, so entsteht aus dem α-Phenylpyridin Picolinsäure, aus der β-Verbindung Nicotinsäure, denen also diese Formeln zukommen müssen:

COOH CH C CH N CH CH	CH COOH C N HC CH CH
Picolinsäure	Nicotinsäure

Mithin ist für die Picolinsäure die α-Stellung und für die Nicotinsäure die β-Stellung der Carboxylgruppe zum Stickstoff direct bewiesen. Dann bleibt aber für die Isonicotinsäure nur die γ-Stellung übrig.

Auf einem anderen Wege ist Ladenburg[1]) zu einem gleichen Schlusse über die Constitution der drei isomeren Pyridinmonocarbonsäuren gekommen.

Von den sechs sämmtlich bekannten Pyridindicarbonsäuren, $C_5H_3N(COOH)_2$, liefert nur die Cinchomeronsäure beim Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung gleichzeitig zwei Pyridinmonocarbonsäuren, die Nicotinsäure und die Isonicotinsäure, während aus allen anderen Pyridindicarbonsäuren nur eine Pyridinmonocarbonsäure bez. Pyridin sich bildet.

Hieraus ergiebt sich zunächst schon von selbst, dass die Cinchomeronsäure weder die α-α'-, noch die β-β'-Pyridindicarbonsäure:

CH CH CH COOH.C C.COOH N	oder:	HC COOH.C C.COOH HC CH N

sein kann, da jede dieser Säuren natürlich nur in eine Pyridinmonocarbonsäure übergehen kann.

Die α-β-Stellung der beiden Carboxylgruppen kann aber gleichfalls für die Cinchomeronsäure nicht in Frage kommen, da die Chinolinsäure in Rücksicht ihrer Entstehung aus dem Chinolin als die α-β-Pyridin-

[1]) B. (1885) 18, 2967.

dicarbonsäure angesehen werden muss. Diese geht beim Erhitzen nur in Nicotinsäure über, und ebenso verhält sich die Isocinchomeronsäure, welche jedenfalls nicht eine Dinicotinsäure oder β-β'-Pyridindicarbonsäure sein kann, und welcher hiernach und aus anderen Gründen eine ähnliche Constitution wie der Chinolinsäure, d. h. die α-β'-Stellung der beiden Carboxylgruppen zugeschrieben werden muss. Dann kann aber die Cinchomeronsäure nur noch die α-γ- oder die β-γ-Pyridindicarbonsäure sein. Mithin muss entweder in der Nicotinsäure oder in der Isonicotinsäure die Carboxylgruppe in der γ-Stellung zum Stickstoff stehen. Nun entsteht aber Nicotinsäure auch aus der Chinolinsäure, d. h. der α-β-Pyridindicarbonsäure; mithin kann die Nicotinsäure jedenfalls nicht die γ-Pyridinmonocarbonsäure sein, und diese Formel kommt daher der Isonicotinsäure zu.

Es handelt sich dann noch um die Frage, ob die Nicotinsäure die α- oder die β-Säure ist. Nun geht die Cinchomeronsäure beim Behandeln mit Natriumamalgam in Cinchonsäure, $C_7H_6O_5$, über, aus welcher unter Abspaltung von Kohlensäure Pyrocinchonsäureanhydrid, $C_6H_6O_3$, entsteht. Dieses Anhydrid kann aber synthetisch gewonnen werden aus α-Dichlorpropionsäure, $CH_3CCl_2.COOH$, beim Erhitzen mit metallischem Silber. Dadurch wird folgende Constitutionsformel der Pyrocinchonsäure selbst wahrscheinlich:

$$\begin{array}{l} CH_3C.COOH \\ \quad\; \| \\ CH_3C.COOH \end{array}$$

Mithin sind in ihr und also auch wohl in der um ein Kohlenstoffatom reicheren Cinchonsäure zwei Carboxylgruppen mit zwei einander benachbarten Kohlenstoffatomen verbunden. Dasselbe darf dann aber auch endlich für die Cinchomeronsäure gefolgert werden, und damit ist die α-γ-Stellung für die beiden Carboxylgruppen dieser Säure ausgeschlossen, und die β-γ-Stellung wahrscheinlich gemacht. Wenn aber die aus der Cinchomeronsäure entstehende Isonicotinsäure, wie oben gezeigt, die γ-Säure ist, so muss die neben jener sich bildende Nicotinsäure die β-Säure sein, und damit ergiebt sich endlich wiederum für die Picolinsäure die α-Stellung.

Auch diese Beweisführung ist nicht ganz unanfechtbar, sofern sie sich auf die Constitution der Pyrocinchonsäure und Cinchonsäure — deren Constitution auch immerhin noch andere Deutungen zuliesse — sowie auf die Annahme gründet, dass die gleiche Gruppirung der Carboxylgruppen in der Cinchonsäure, wie in der Cinchomeronsäure sich findet. Doch aber ist die Uebereinstimmung in den Ergebnissen dieser verschiedenen Beweisführung bemerkenswerth, und es gewinnen dadurch die einzelnen Beweise selbst an Wahrscheinlichkeit.

Der Umstand nun, dass keine einzige Pyridindicarbonsäure beim Erhitzen erhebliche Mengen von Picolinsäure bildet (nur aus der Dipicolinsäure entstehen neben Pyridin geringe Mengen jener Säure), zeigt,

dass die zu dem Stickstoff in der α-Stellung befindliche Carboxylgruppe immer zuerst abgespalten wird. Auf Grund dieser Beobachtung oder synthetischer Bildungsweisen hat man endlich auch für die Pyridinpolycarbonsäuren die Stellungsfrage zu lösen versucht. Die Lösung dieser Aufgabe ist durch die Auffindung einer Reaction erleichtert worden, welche Skraup[1]) zu danken ist. Derselbe fand, dass alle Pyridincarbonsäuren — sowohl die einfachen Mono- und Polycarbonsäuren, wie auch die Säuren mit Kohlenstoffseitenketten — so weit in ihnen eine Carboxylgruppe in der α-Stellung zum Stickstoff steht, mit Eisenvitriol in wässeriger Lösung eine gelbe bis rothbraune Färbung geben, während andere Pyridincarbonsäuren diese Reaction nicht zeigen.

Diese an etwa 40 Fällen erprobte Reaction ist daher ein werthvolles analytisches Hülfsmittel zur Erkennung und Beurtheilung der Pyridincarbonsäuren geworden.

Allgemeines Verhalten der Pyridinbasen.

Die freien Pyridinbasen sind meistens durch ihren durchdringenden und zum Theil höchst widrigen Geruch ausgezeichnet, der indessen bei den höheren Homologen sich in weniger unangenehmer Weise bemerkbar macht. Ferner sind die Pyridinbasen in Wasser löslich; jedoch nimmt diese Löslichkeit mit der Zunahme des Kohlenstoffgehaltes ab, und die kohlenstoffreicheren Glieder der Reihe zeigen die eigenthümliche Erscheinung, dass sie in heissem Wasser weniger löslich sind als in kaltem Wasser, daher sie beim Erwärmen aus der wässerigen Lösung wieder ausgeschieden werden (siehe z. B. beim Coniin).

Sie zeichnen sich ferner durch ihre stark basischen Eigenschaften aus, und vereinigen sich daher mit Säuren zu Salzen, welche im Allgemeinen in Wasser leicht löslich, zum Theil zerfliesslich sind. Durch fixe Alkalien werden die freien Basen wieder ausgeschieden. Die salzsauren Salze der Pyridinbasen vereinigen sich mit Metallchloriden zu Doppelverbindungen, welche häufig durch ihre Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet sind. Diese Eigenschaften sowie die Schmelzpunkte dieser Doppelsalze, besonders der Platin-, Gold- und Quecksilberdoppelsalze, dienen dazu, die einzelnen Pyridinbasen zu erkennen und nachzuweisen. Auch für die Trennung der Basen von einander, die in vielen Fällen nur durch Ueberführung in das Platin- oder Quecksilberdoppelsalz möglich ist, besitzen diese Verbindungen eine besondere Bedeutung. Die Platinchloriddoppelsalze sind besonders durch ihr Verhalten beim Erhitzen der wässerigen Lösung ausgezeichnet. Diese Verbindungen, welche die allgemeine Formel $(C_xH_yN . HCl)_2 . PtCl_4$ besitzen, verwandeln sich dabei in Platinosalze von der Formel $(C_xH_yN)_2PtCl_4$, die in der Regel schwefel-

[1]) M. 7, 210.

gelbe, in Wasser wenig lösliche Niederschläge bilden, und zum Theil sich mit dem ursprünglichen Salze zu Doppelverbindungen der Formel $(C_xH_yNHCl)_2PtCl_4 + (C_xH_yN)_2PtCl_4$ vereinigen (Anderson'sche Reaction; vergl. beim Pyridin). Die Geschwindigkeit, mit welcher diese Umsetzung eintritt, ist bei den verschiedenen Basen eine verschiedene; so unterscheiden sich auch z. B. die isomeren Lutidine in dieser Hinsicht von einander (Oechsner de Coninck[1]); und ferner tritt diese Veränderung bei den Platindoppelsalzen der Chinolinbasen nicht ein.

Mit den Alkyljodiden vereinigen sich die Pyridinbasen als tertiäre Basen zu quaternären Ammoniumjodiden. Diese Pyridoniumjodide erleiden beim Erhitzen auf höhere Temperatur eine eigenthümliche Umwandlung, indem sie durch moleculare Umlagerung in die jodwasserstoffsauren Salze der homologen Pyridinbasen übergehen, analog wie die alkylirten Aniline beim Erhitzen in die homologen aromatischen Basen sich umwandeln. So giebt z. B. Pyridinmethyljodid, $C_5H_5N.CH_3J$, das jodwasserstoffsaure Methylpyridin, $C_5H_4CH_3.NHJ$ (Ladenburg'sche Reaction, siehe beim Picolin u. s. w.).

Die Verbindungen der Pyridinbasen mit Methyljodid zeigen ferner ein sehr charakteristisches Verhalten beim Erwärmen mit Natrium- oder Kaliumhydroxyd. Es tritt dabei unter Bildung von wasserstoffreicheren, noch nicht genauer untersuchten basischen Verbindungen, hydrirten Pyridinbasen, ein höchst eigenthümlicher, stechender Geruch auf; ähnlich verhalten sich die Verbindungen der Pyridinbasen mit Aethyl-, Propyl-, Butyl- und Amyljodid (A. W. Hofmann[2]). Gleichzeitig bilden sich dabei Farbstoffe, deren Entstehung zur Erkennung der Pyridinbasen benutzt werden kann (Oechsner de Coninck[3]).

Mit oxydirenden Mitteln behandelt, wandeln sich die Homologen des Pyridins in Pyridincarbonsäuren um (s. diese), während das Pyridin selbst ausserordentlich beständig auch gegen Salpetersäure und Chromsäure ist. Die Beständigkeit gegen andere Reagentien, wie die Halogene, Schwefelsäure etc., theilen mit dem Pyridin auch die homologen Basen. Dagegen werden die Pyridinbasen verhältnissmässig leicht bei der Einwirkung reducirender Mittel verändert, und entweder in hydrirte Basen (s. unten) übergeführt, oder in selteneren Fällen in Ammoniak und stickstofffreie Verbindungen zerlegt; so bildet z. B. Picolinsäure beim Behandeln mit Natriumamalgam Ammoniak, und eine Säure von der Formel $C_6H_8O_3$; ferner die Cinchomeronsäure unter den gleichen Bedingungen Ammoniak und Cinchonsäure, $C_7H_8O_6$. Derartige Spaltungen des Pyridinringes und Bildungen von Verbindungen mit offener Kohlenstoffkette sind bisher nur in seltenen Fällen beobachtet, so z. B. bei dem Glutazin und beim Trioxypyridin (s. dieses), welche beiden Verbindungen

---

[1]) Bull. soc. chim. [2] (1884) 40, 271; C. R. 96, 437 u. B. (1883) 16, 797 u. 2682; ferner Bull. soc. chim. 44, 617; 45, 131 u. B. (1886) 19, R. 104 u. 214. — [2]) B. (1881) 14, 1497 u. (1884) 17, 1908. — [3]) Bull. soc. chim. 42, 177 u. B. (1884) 17, R. 489; C. R. 103, 62 u. B. (1886) 19, R. 702.

beim Behandeln mit Brom in Pentabromacetylacetamid, $CBr_3COCBr_2CONH_2$, umgewandelt werden. Umgekehrt ist dagegen bereits eine Anzahl von synthetischen Bildungsweisen von Pyridinderivaten aus stickstofffreien Verbindungen und Ammoniak bekannt.

Die physikalischen Eigenschaften der Pyridinbasen, die physiologischen Wirkungen derselben, ihre Stoffwechselproducte und ihre Bildung in den Pflanzen werden später besprochen.

Vorkommen und Bildungsweisen des Pyridins.

Im animalischen Theer[1]; im Steinkohlentheer[2] und daher auch im käuflichen Ammoniak[3]; unter den Destillationsproducten gewisser bituminöser Schiefer[4] und unter den Zersetzungsproducten zahlreicher Pflanzenbasen[5].

Auch auf synthetischem Wege ist das Pyridin, wenn auch nicht in glatter Weise, dargestellt worden. Folgende synthetische Reactionen sind zu unterscheiden:

1. Reactionen, bei welchen das Pyridin aus einer vorher offenen Kohlenstoffkette entsteht:

a) Ramsay[6] erhielt Pyridin beim Hindurchleiten von Blausäure und Acetylen durch ein rothglühendes Rohr:

$$\begin{matrix} CH \\ ||| \\ CH \end{matrix} + \begin{matrix} CH \\ ||| \\ CH \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ | \\ C\equiv N \end{matrix} = C_5H_5N.$$

b) Nach W. Königs[7] entsteht Pyridin beim Ueberleiten von Aethylallylamin über Bleiglätte, die auf 400 bis 500° erhitzt ist:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ N-CH_2-CH=CH_2 \\ | \\ H \end{matrix} + O_3 = C_5H_5N + 3\,H_2O.$$

Auch hier entsteht Pyridin nur in geringer Menge neben viel Ammoniumcarbonat und Pyrrol. Das Pyridin wurde am Geruch erkannt.

---

[1] Anderson, Trans. of the Royal Soc. of Edinb. **20**, 251; Richard, Bull. soc. chim. **32**, 488 u. B. (1880) **13**, 197. — [2] Thenius, Inaug.-Diss. Göttingen 1861 u. J. 1861, 500; Goldschmidt und Constam, B. (1883) **16**, 2976. — [3] Ost, J. pr. Chem. **28**, 271. — [4] Greville Williams, A. Ch. (3) **45**, 493. — [5] cf. p. 20 u. 21. — [6] B. (1877) **10**, 736; vgl. auch Baeyer, A. **155**, 282. — [7] B. (1879) **12**, 2344.

c) Chapman und Smith[1]) stellten das Pyridin dar durch Erhitzen von Isoamylnitrat mit Phosphorsäureanhydrid:

$$C_5H_{11}ONO_2 + 3P_2O_5 = C_5H_5N + 6PO_3H.$$

Die Reaction tritt heftig ein und vollendet sich langsam ohne Gasentwickelung; wird das Rohproduct mit Aetzkali destillirt, so wird das Pyridin frei, dessen Entstehung übrigens nur durch die Isolirung und die Analyse des salzsauren Salzes nachgewiesen wurde.

d) Nach Monari entsteht Pyridin beim Erhitzen von Alkoholdämpfen mit Ammoniak[2]).

2. Reactionen, bei welchen das Pyridin aus einer bereits geschlossenen Kette entsteht:

a) Nach Ciamician und Dennstedt[3]) entsteht aus Pyrrolkalium und Chloroform bez. Bromoform Monochlor- bez. Monobrompyridin:

$$2C_4H_4NK + CHCl_3 = C_5H_4ClN + 2KCl + C_4H_5N,$$

oder:

$$2C_4H_4NK + CHBr_3 = C_5H_4BrN + 2KBr + C_4H_5N.$$

Die Reaction verläuft äusserst heftig, weshalb mit Aether verdünnt werden muss; die Ausbeute ist eine schlechte. Es kann, da die frei werdende Halogenwasserstoffsäure das Pyrrolkalium zum Theil in Pyrrol und Chlorkalium bez. Bromkalium zerlegt, theoretisch nur die Hälfte des Pyrrols in Chlor- (bez. Brom-)pyridin übergeführt werden. Aber man erhält nur etwa 10 Proc. dieser theoretischen Ausbeute. Nicht besser ist das Ergebniss, wenn man statt des Pyrrolkaliums ein Gemisch von Pyrrol und Kalium- oder Natriumalkoholat auf Chloroform oder Bromoform einwirken lässt (Ciamician und Silber[4]). Die Reaction verläuft dann nach der Gleichung:

$$C_4H_4NH + 2NaOH + CHCl_3 = C_5H_4ClN + 2NaCl + 2H_2O.$$
$$(CHBr_3) \quad (C_5H_4BrN) \quad (2NaBr)$$

Das so erhaltene Chlorpyridin lässt sich nicht zu Pyridin reduciren[5]); das Brompyridin aber wird durch Zink in saurer Lösung in Pyridin übergeführt (Ciamician und Silber[6]).

Ebenso entsteht Chlorpyridin beim Erhitzen von Pyrrolkalium mit Tetrachlorkohlenstoff, CCl_4[7]). Man kann hieraus schliessen, dass das Chlor in dem Chlorpyridin mit demjenigen Kohlenstoffatom in Verbindung geblieben ist, das aus dem Tetrachlorkohlenstoff oder aus dem Chloroform stammte.

Ferner erhält man das gleiche Chlorpyridin aus Pyrrolkalium und Chloral oder Trichloressigsäureäther[8]). Da nun das in der beschriebenen

[1]) A. Spl. 6, 329. — [2]) Jahresber. 1884, 924. — [3]) B. (1881) 14, 1153 u. ibid. (1882) 15, 1172. — [4]) B. (1885) 18, 723. — [5]) B. (1881) 14, 1158. — [6]) B. (1882) 15, 1180 u. (1885) 18, 724. — [7]) B. (1882) 15, 1179. — [8]) Ibid. 1180.

Weise dargestellte Brompyridin mit einem von A. W. Hofmann durch directe Bromirung des Pyridins dargestellten Brompyridin identisch ist[1]), in welchem nach Weidel[2]) das Brom in der Metastellung zum Stickstoffatom steht:

```
        CH
  HC ⁄    \ CBr
     ‖     |
  HC \    // CH
        N
```

so wird es wahrscheinlich, dass bei diesen Pyridinbildungen das fünfte Kohlenstoffatom in die Metastellung zum Stickstoff tritt.

Diese Annahme wird dadurch bestätigt, dass das Pyrrol beim Erhitzen mit Natriumalkoholat und Benzalchlorid in analoger Weise in ein Phenylpyridin umgewandelt wird (Ciamician und Silber[3]):

$$C_4H_5N + C_6H_5CHCl_2 = C_4H_4(C.C_6H_5).N + 2HCl.$$

Es ist bei dieser Reaction nicht anzunehmen, dass die Phenylgruppe von dem Kohlenstoffatom der Methylgruppe sich trennt. Da das hier entstandene Phenylpyridin aber identisch ist mit dem β-Phenylpyridin von Skraup[4]):

```
        CH
  HC ⁄    \ C.C6H5
     ‖     |
  HC \    // CH
        N
```

so darf man schliessen, dass bei dieser und bei allen analogen Bildungsweisen von Pyridinderivaten der Eintritt des fünften Kohlenstoffatoms in das Pyrrol unter Loslösung der einen doppelten Bindung in dem letzteren erfolgt:

```
βHC——CHβ'                      CHβ'
  ‖     ‖                βHC ⁄    \ C R
αHC    CHα'                 ‖      |
   \  /                  αHC \   // CHα'
    N                          N
    H
  Pyrrol                    Pyridinderivat
```

Endlich erhält man beim Erhitzen von Pyrrol und Kaliumalkoholat mit Methylenjodid direct Pyridin in sehr kleinen Mengen (Dennstedt und Zimmermann[5]):

$$C_4H_4NH + 2NaOH + CH_2J_2 = C_5H_5N + 2NaJ + 2H_2O.$$

---

[1]) B. (1882) 15, 1172 u. (1879) 12, 990. — [2]) M. 6, 664; vergl. auch Gazz. chim. 16, 140 u. B. (1886) 19, R. 554. — [3]) B. (1887) 20, 191 ff. — [4]) M. 4, 456. — [5]) B. (1885) 18, 3316 f.

b) Piperidin oder Hexahydropyridin (s. dieses) wird nach W. Königs[1]) durch Oxydation beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 300° in Pyridin umgewandelt:

$$C_5H_{11}N + 3H_2SO_4 = C_5H_5N + 3H_2O + 3H_2SO_3.$$

Die Entstehung des Pyridins wurde durch die Analyse des Platinchloriddoppelsalzes erwiesen. Durch Oxydation mit Silberoxyd oder mit rothem Blutlaugensalz entsteht nur wenig Pyridin (W. Königs[1]). Ferner lässt sich diese Oxydation durch Erhitzen des Piperidins mit Nitrobenzol bewirken (Lellmann und Geller[2]). Bei Einwirkung von Brom auf trockenes, salzsaures Piperidin findet nach Schotten[3]) gleichzeitig Oxydation und Bromirung statt, und es entsteht Dibrompyridin (s. dieses). Ebenso bildet sich bei der Einwirkung von Brom auf Acetylpiperidin Pyridin neben Mono- und Dibrompyridin (A. W. Hofmann[4]).

c) Aus sämmtlichen Pyridincarbonsäuren kann durch Erhitzen für sich oder mit Kalk Pyridin erhalten werden (Huber[5]), unter Abspaltung von Kohlensäure, in gleicher Weise wie die Benzolcarbonsäuren beim Erhitzen mit Kalk Benzol bilden:

$$C_5H_4N.COOH = C_5H_5N + CO_2,$$

und ebenso aus den Di-, Tri-, Tetra- und Pentacarbonsäuren:

$$C_5(COOH)_5N = C_5H_5N + 5CO_2 \text{ u. s. w.}$$

d) Aus Oxypyridinen und Oxycarbonsäuren des Pyridins entsteht beim Erhitzen mit Zinkstaub Pyridin (Lieben und Haitinger[6]):

a) $C_5H_4N.OH + Zn = C_5H_5N + ZnO;$

b) $C_5H_2(OH)(COOH)_2 + Zn = C_5H_5N + 2CO_2 + ZnO.$

e) Eine letzte merkwürdige Bildungsweise endlich hat W. H. Perkin beobachtet. Derselbe erhielt durch Reduction vom Amidoazonaphtalin Pyridin[7]).

Das Amidoazonaphtalin zerfällt, wie alle Azoverbindungen bei der Reduction, zunächst folgendermaassen:

$$NH_2.C_{10}H_6N.N.C_{10}H_7 + H_4 =$$
$$NH_2C_{10}H_6NH_2 + NH_2C_{10}H_7$$

Naphtylendiamin Naphtylamin

Das Naphtylendiamin, $C_{10}H_{10}N_2$, ist polymer mit dem Pyridin, C_5H_5N, und giebt wohl in bisher nicht aufgeklärter Weise Veranlassung zur Bildung der geringen Menge von Pyridin.

---

[1]) B. (1879) 12, 2341. — [2]) B. (1888) 21, 1921. — [3]) B. (1882) 15, 427. — [4]) B. (1883) 16, 586 ff. — [5]) A. 141, 271. — [6]) B. (1883) 16, 1261. — [7]) A. 137, 365.

Darstellung des Pyridins.

Das Pyridin wird aus dem Thieröl oder dem Steinkohlentheeröl in der schon oben beschriebenen Weise durch Behandeln mit Schwefelsäure und darauf folgende Destillation mit Alkali gleichzeitig mit den homologen Basen erhalten und von diesen durch fractionirte Destillation getrennt. Zur völligen Reinigung kann es noch mit Kaliumpermanganat oder mit Chromsäure gekocht, oder als Ferrocyanid niedergeschlagen werden (Mohler[1]). Das jetzt im Handel vorkommende Pyridin ist fast ausschliesslich aus der Reinigungssäure des Steinkohlentheers gewonnen.

Zur Darstellung des reinen Pyridins im kleinen Maassstabe empfiehlt Laiblin[2]), entwässertes nicotinsaures Calcium, $(C_5H_4N.COO)_2Ca$, der trockenen Destillation zu unterwerfen (vergl. oben S. 47). Aus 30 g Nicotin erhielt derselbe durchschnittlich 20 g des Calciumsalzes und 7,5 g Pyridin. Selbstverständlich ist dieser Weg für die Darstellung grösserer Mengen von Pyridin aber viel zu kostspielig.

Eigenschaften des Pyridins.

Das Pyridin ist eine eigenthümlich scharf riechende, wasserklare Flüssigkeit.

Siedepunkt = 116,7°, spec. Gew. = 0,9858 bei 0° (Anderson[3]).

Siedepunkt = 115°, spec. Gew. = 0,9802 bei 0° (Richard[4]), spec. Gew. = 1,0033 bei 0° (Ladenburg[5]).

Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar.

Das Pyridin kann mit concentrirter Salpetersäure oder mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure gekocht werden, ohne eine Zersetzung zu erleiden (Anderson[3]).

Das Pyridin und die Homologen desselben finden gegenwärtig zur Denaturirung des Spiritus Anwendung. Die Erkennung der Pyridinbasen im denaturirten Spiritus geschieht durch Darstellung des schwer löslichen Cadmiumdoppelsalzes, die Bestimmung derselben durch Titration mittelst Schwefelsäure, unter Anwendung von Eisenchlorid als Indicator. (Das Eisen wird durch die Pyridinbasen als Hydroxyd gefällt, und darauf die Schwefelsäure bis zum Verschwinden des rothbraunen Niederschlages zur Lösung hinzugefügt.) (K. E. Schulze[6]).

---

[1]) B. (1888) 21, 1015. — [2]) A. 196, 162. — [3]) Trans. of the Royal Soc. of Edinb. 21, 571 u. A. 105, 336. — [4]) Bull. soc. chim. 32, 488 u. B. (1880) 13, 198. — [5]) B. (1888) 21, 289. — [6]) B. (1887) 20, 3391.

Verbindungen des Pyridins.

a) Mit Wasser.

Das Pyridin geht mit Wasser eine constant bei 92 bis 93° siedende Verbindung von der Formel $C_5H_5N + 3H_2O$ ein, welche beim Behandeln mit festem Aetzkali trockenes Pyridin abscheidet [Goldschmidt und Constam[1]), Mohler[2])]. Dieses Hydrat ist wahrscheinlich identisch mit dem sogenannten „Cespitin", das von A. H. Church und E. Owen[3]) bei der trockenen Destillation von irischem Torf erhalten wurde, und das Fritzsche[4]) auch im rohen Steinkohlentheertoluol nachwies.

Spec. Gew. = 1,0219 (Goldschmidt und Constam).

b) Einfache Salze des Pyridins (Anderson).

Als starke Base bildet das Pyridin mit vielen Säuren zum Theil gut krystallisirende Salze:

Salzsaures Pyridin, $C_5H_5N.HCl$. Zerfliessliche Krystalle.

Bromwasserstoffsaures Pyridin, $C_5H_5N.HBr$. Spiessige, zerfliessliche Krystalle.

Jodwasserstoffsaures Pyridin, $C_5H_5N.HJ$. In Wasser und Alkohol leicht lösliche Tafeln.

Salpetersaures Pyridin, $C_5H_5N.HNO_3$. Lange Nadeln. Sublimirbar. Sehr leicht löslich in Wasser.

Schwefelsaures Pyridin, $C_5H_5N.H_2SO_4$. Krystallinisch.

c) Doppelsalze des Pyridins.

1. Platindoppelsalze.

Salzsaures Pyridin-Platinchlorid[5]), $(C_5H_5N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe abgeplattete Prismen[6]).

Schmelzpunkt gegen 236° (W. Königs[7]); 216 bis 218° (uncorr.); 223°, 5 bis 225,5° (corr., Lieben und Haitinger[8]); 228 bis 229° (corr., Haitinger und Lieben[9]).

Das Salz wandelt sich beim längeren, mehrtägigen Kochen seiner wässerigen Lösung unter Abgabe von Salzsäure in das Platinopyridin, $(C_5H_5N)_2PtCl_4$[10]), um (Anderson'sche Reaction) (identisch mit dem Chloroplatinpyridinchlorid, S. 54).

Gelbes Pulver, unlöslich in Wasser und Säuren. Nach Blomstrand[11]) besitzt das Salz die Zusammensetzung:

$$\overset{\text{iv}}{\text{Pt}}\begin{matrix} Cl \\ N(C_5H_5)Cl \\ N(C_5H_5)Cl \\ Cl \end{matrix}$$

---

[1]) B. (1883) 16, 2977. — [2]) B. (1888) 21, 1007. — [3]) Phil. Mag. [4] (1860) 20, 110 u. Jahresber. 13, 359. — [4]) J. B. (1868) 402; N. Petersb. Acad. Bull. 13, 43 ff. u. J. pr. Chem. 105, 149 f. — [5]) Transact. of the Royal Soc. of Edinb. 21, 571 u. A. 105, 336. — [6]) Die krystallographischen Constanten, siehe Brezina, M. 3, 778 und La Valle, B. (1885) 18, 725. — [7]) B. (1881) 14, 1857. — [8]) B. (1883) 16, 1264. — [9]) M. 6, 320. — [10]) A. 96, 200. — [11]) Chemie der Jetztzeit, Heidelberg 1869, S. 409.

Giebt beim Kochen mit Silbersulfat schwefelsaures Platinopyridin, und dieses mit pyrochromsaurem Kalium einen schön orangerothen Niederschlag von chromsaurem Platinopyridin (Anderson). Aus den Mutterlaugen des Platinopyridins scheidet sich ein anderes Salz von der Zusammensetzung $(C_5H_5N)_2 . PtCl_4 + HCl$ aus. Gelbe Blättchen (Liebermann und Paal[1]).

Bei kürzerem Erhitzen der wässerigen Lösung des Platinchloriddoppelsalzes entsteht zunächst eine Verbindung von der Zusammensetzung $(C_5H_5N . HCl)_2 . PtCl_4 + (C_5H_5N)_2 . PtCl_4$ (Anderson). Goldgelbe Blättchen.

Eine grosse Anzahl weiterer Platindoppelsalze des Pyridins ist durch die Untersuchungen von S. M. Jörgensen[2]), sowie von S. G. Hedin[3]) bekannt geworden, und besitzen diese Verbindungen insofern ein allgemeineres theoretisches Interesse, weil sie als Stütze für eine von Blomstrand zuerst aufgestellte Ansicht über die Constitution der sogenannten Metallammoniakverbindungen dienen können.

Diese eigenthümlichen Verbindungen hat man früher als Ammoniumbasen aufgefasst, die entstanden wären, indem das Radical Ammonium selbst den Wasserstoff im Ammonium vertreten habe; z. B. wäre danach das Chlorid von Reiset's „erster Basis": $\overset{II}{Pt} . 2[NH_2(NH_4)Cl]$. Dem gegenüber vertritt Blomstrand folgende Ansicht[4]). Es ist bekannt, dass nicht alle fünf Angriffspunkte des pentavalenten Stickstoffs identisch sind. Nun kann man annehmen, dass eines der Wasserstoffatome des im freien Zustande nicht zu isolirenden Stickstoffwasserstoffs, $H . NH_3 . H$, und zwar ein „extraradicales", besonders leicht durch Metalle vertreten wird. Dadurch wird die so leicht eintretende Bildung der Metallammoniaksalze verständlich, während Verbindungen, in denen der Ammoniakwasserstoff durch Metall vertreten ist, im Allgemeinen sehr unbeständig sind. Diese Ansicht gewinnt eine gewichtige Stütze dadurch, dass es gelungen ist, mit dem Pyridin die nachstehend beschriebenen Verbindungen darzustellen, die den Platinammoniakverbindungen völlig entsprechen, in denen aber an Stelle der drei Wasserstoffatome des Ammoniaks ein trivalenter Atomcomplex $\equiv C_5H_5$ steht, so dass bei ihnen eine Vertretung von Wasserstoffatomen, die mit dem Stickstoff wie im Ammoniak verbunden wären, undenkbar ist.

Gemäss den Anschauungen Blomstrand's über die Zusammensetzung dieser Verbindungen kann man folgende verschiedene Classen unterscheiden, wenn $p = C_5H_5N$, Pyridin, bedeutet:

1) Verbindungen des Radicals Platosemidipyridin, $\overset{II}{Pt}p . p$,

2) „ „ „ Platinsemidipyridin, $\overset{IV}{Pt}p . p$,

3) „ „ „ Platopyridin, $\overset{II}{Pt}<^{p}_{p}$,

---

[1]) B. (1883) **16**, 531. — [2]) J. pr. Chem. (N. F.) **33**, 489 u. B. (1886) **19**, R. 529. — [3]) Om Pyridinens Platinabaser. Akademisk Afhandling. Lund. 1886; sowie im Auszug B. (1887) **20**, R. 108. — [4]) Chemie der Jetztzeit (1869), S. 409 f. u. B. (1871) **4**, 46.

4) Verbindungen des Radicals Platinpyridin, $\overset{IV}{Pt}<^{p}_{p}$,

5) „ „ „ Platodipyridin, $\overset{II}{Pt}<^{p.p}_{p.p}$,

6) „ „ „ Platindipyridin, $\overset{IV}{Pt}<^{p.p}_{p.p}$.

Wie man sieht, sind die Platosemidipyridinverbindungen mit den Platopyridinverbindungen, und die Abkömmlinge des Radicals Platinsemidipyridin mit denen des Radicals Platinpyridin isomer.

A. Verbindungen des Radicals Platosemidipyridin, $\overset{II}{Pt}p.p$.

Platosemidipyridinchlorid, $Pt<^{C_5H_5N.C_5H_5N.Cl}_{Cl}$. Dasselbe fällt beim Hinzufügen von Pyridin zu einer wässerigen Lösung von Kaliumplatinchlorür als schwefelgelber krystallinischer Niederschlag aus:

$$K_2PtCl_4 + 2C_5H_5N = (C_5H_5N)_2PtCl_2 + 2KCl.$$

Nahezu unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol. In kleinen rhomboidalen Tafeln krystallisirend.

Durch Umsetzen dieser Verbindung mit Kaliumbromid und Kaliumjodid entstehen die Verbindungen:

Platosemidipyridinbromid, $Pt<^{C_5H_5N.C_5H_5NBr}_{Br}$. Gelbe kleine Prismen (aus Alkohol), und

Platosemidipyridinjodid, $Pt<^{C_5H_5N.C_5H_5N.J}_{J}$. Gelbe feine Nadeln (aus Alkohol) oder sechskantige Tafeln (aus Chloroform).

Barythydrat scheidet aus der Lösung des Sulfates vermuthlich das freie Platosemidipyridinhydrat aus, das in Berührung mit der Luft schnell Kohlensäure anzieht, und nicht analysirt wurde. Auch das durch Umsetzen des Chlorides mit Silbersulfat entstehende Platosemidipyridinsulfat krystallisirt nicht.

Platosemidipyridinnitrat, $Pt<^{C_5H_5N.C_5H_5N.ONO_2}_{ONO_2}$. Weisses Pulver (aus Silbernitrat und dem Chlorid).

Platosemidipyridinnitrit, $Pt<^{C_5H_5N.C_5H_5N.ONO}_{ONO}$. Weisse federartige Krystalle (aus salpetrigsaurem Platinoxydulkalium und Pyridin).

B. Verbindungen des Radicals Platinsemidipyridin, $\overset{IV}{Pt}p.p$.

Chloroplatinsemidipyridinchlorid, $Cl_2Pt<^{C_5H_5N.C_5H_5N.Cl}_{Cl}$.

Entsteht auf Zusatz von Chlorwasser zu Platosemidipyridinchlorid.

Hellbraunes Pulver, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, daraus feinkörnig, aber in unbestimmbarer Form krystallisirend.

Analog entsteht:

Bromoplatinsemidipyridinchlorid, $Br_2Pt{<}^{C_5H_5N\,.\,C_5H_5N\,.\,Cl}_{Cl}$.
Orangefarbenes Pulver, unlöslich in Wasser, nahezu unlöslich in Alkohol; und

Bromoplatinsemidipyridinbromid, $Br_2Pt{<}^{C_5H_5N\,.\,C_5H_5N\,.\,Br}_{Br}$.
Orangefarbenes Pulver, äusserst schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Ein entsprechendes reines Jodid darzustellen gelang nicht.

C. Verbindungen des Radicals Platopyridin, $\overset{II}{Pt}{}^{p}_{p}$.

Platopyridinchlorid, $Pt{<}^{C_5H_5N\,.\,Cl}_{C_5H_5N\,.\,Cl}$. Dasselbe ist bequem darzustellen durch Erhitzen des Platodipyridinchlorides:

$$Pt{<}^{C_5H_5N\,.\,C_5H_5N\,.\,Cl}_{C_5H_5N\,.\,C_5H_5N\,.\,Cl} \text{ (s. unten)},$$

auf dem Wasserbade:

$$Pt{<}^{C_5H_5N\,.\,C_5H_5N\,.\,Cl}_{C_5H_5N\,.\,C_5H_5N\,.\,Cl} = Pt{<}^{C_5H_5N\,.\,Cl}_{C_5H_5N\,.\,Cl} + 2\,C_5H_5N.$$

In den äusseren Eigenschaften und der Unlöslichkeit in Wasser der isomeren Verbindung ähnlich. In Alkohol noch weniger löslich als jenes, daraus in Nadeln oder abgestumpften Prismen krystallisirend.

Diese Verbindung ist identisch mit dem von Anderson beim Kochen von Pyridinplatinsalmiak mit überschüssigem Pyridin, Eindampfen der Lösung und Behandeln mit Wasser erhaltenen Pulver, das er Platosopyridinchlorid benannte. Wie S. G. Hedin annimmt, verläuft in diesem Falle die Reaction folgendermaassen:

$$\text{a)}\ \begin{matrix}C_5H_5N\,.\,HCl\\ C_5H_5N\,.\,HCl\end{matrix}\,.\,PtCl_4 - 2\,HCl = \begin{matrix}C_5H_5NCl\\ C_5H_5NCl\end{matrix}\,.\,PtCl_2 = Pt\begin{matrix}Cl\\ N(C_5H_5)Cl\\ N(C_5H_5)Cl\\ Cl\end{matrix}.$$

b) Aus diesem Zwischenproducte nimmt das Pyridin zwei Chloratome heraus, und es hinterbleibt dann:

$$Pt\begin{matrix}N(C_5H_5)Cl\\ N(C_5H_5)Cl\end{matrix}.$$

Dem eben beschriebenen Platopyridinchlorid entspricht das

Platopyridinbromid, $Pt{<}^{NC_5H_5Br}_{NC_5H_5Br}$, und das

Platopyridinjodid, $Pt{<}^{NC_5H_5J}_{NC_5H_5J}$.

Wird das Platopyridinsulfat mit Barythydrat gefällt, so bildet sich das beim Eindampfen der Lösung nadelförmig krystallisirende

Platopyridinhydrat, $Pt{<}^{C_5H_5N\,.\,OH}_{C_5H_5N\,.\,OH} + 10\,H_2O$. Dieses Hydrat giebt bei 75° 8 Mol. Wasser ab, der Rest des Krystallwassers kann nicht vertrieben werden ohne gleichzeitigen Verlust von Pyridin.

Das Hydrat besitzt nur schwach basische Eigenschaften; so zeigt die wässerige Lösung neutrale Reaction, und die Darstellung eines Carbonates missglückte. Ebenso wenig konnte ein neutrales Sulfat erhalten werden durch Einwirkung von Schwefelsäure auf das Hydrat. Dagegen entsteht dasselbe bei Einwirkung von Silbersulfat auf in Wasser aufgeschlämmtes Platopyridinchlorid bei Wasserbadtemperatur:

Platopyridinsulfat, $Pt<^{C_5H_5NO}_{C_5H_5NO} SO_2 + 2 H_2O$. Nadelförmige Krystalle.

Diese Verbindung unterscheidet sich von der isomeren ausser durch das Krystallisationsvermögen auch dadurch, dass sie nur bei höherer Temperatur sich bildet, das Platosemidipyridinsulfat aber schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Das Salz, das man bei Einwirkung von Schwefelsäure auf die freie Platopyridinbase erhält, ist, wie schon erwähnt, ein basisches Salz und besitzt, wie die Analyse zeigt, die Zusammensetzung:

$$Pt<^{C_5H_5N.OH}_{C_5H_5.OSO_2}.$$

$$Pt<^{C_5H_5.O}_{C_5H_5.OH}.$$

Saures Platopyridinsulfit, $Pt<^{C_5H_5N.OSO.OH}_{C_5H_5N.OSO.OH} + 2\frac{1}{2} H_2O$.
Schwer löslich in Wasser. Lange Nadeln.

Platopyridinnitrat, $Pt<^{C_5H_5N.ONO_2}_{C_5H_5N.ONO_2}$. Dieses Salz entsteht durch wechselseitige Umsetzung des Chlorides mit Silbernitrat, oder durch Einwirkung von Salpetersäure auf das basische Sulfat. Dem isomeren Salze ähnlich.

Platopyridinnitrit, $Pt<^{C_5H_5N.ONO}_{C_5H_5N.ONO}$. Krystallinisches Pulver.

Platopyridinrhodanid, $Pt<^{C_5H_5N.SCN}_{C_5H_5N.SCN}$. Feine Nadeln.

D. Radical Platinpyridin, $\overset{IV}{Pt}{}^{P}_{P}$.

Wie oben gezeigt, kann man die Platosemidipyridinhaloidsalze direct durch Einwirkung von Chlor und Brom in Doppelverbindungen überführen. Die Versuche, in gleicher Weise das Platopyridin in Doppelverbindungen umzuwandeln, missglückten alle. Nur wenn das entsprechende Chlorid oder Sulfat des **Platodipyridins** (s. unten) in der Wärme mit Chlorwasser behandelt wird, so scheidet sich in Form eines schwefelgelben Pulvers das

Chloroplatinpyridinchlorid, $Cl_2Pt^{C_5H_5N.Cl}_{C_5H_5N.Cl}$, aus. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol.

Dieses Salz ist identisch mit **Anderson's** „Platinopyridinchlorid".

Die Hauptunterschiede der beiden isomeren Reihen von Verbindungen der Platosemidipyridinverbindungen und der Platopyridinsalze bestehen mithin in Folgendem: Die ersteren bilden beim Behandeln mit Chlor und Brom Platinverbindungen, die letzteren bleiben unverändert. Das Hydrat, Sulfat und Carbonat des Platosemidipyridins ist unkrystallisirbar, das Platopyridinhydrat und Sulfat krystallisiren; und dieses Hydrat konnte in ein Carbonat übergeführt werden, ein Umstand, welcher zeigt, dass die basischen Eigenschaften desselben stärker sind als die der isomeren Verbindung.

E. Verbindungen mit dem Radical Platodipyridin, $\overset{II}{Pt}{}^{P\cdot P}_{P\cdot P}$.

Alle Salze dieses Radicals können erhalten werden durch Behandeln der in Wasser aufgeschlämmten oder gelösten Semidipyridinverbindungen mit

Pyridin. Dabei ist ein Ueberschuss von Pyridin, sowie ein Erhitzen am Steigrohr zweckmässig, wenn die Semidipyridinverbindung unlöslich ist. Alle bisher untersuchten Platodipyridinsalze sind in Wasser löslich.

Beim Kochen von Platosemidipyridinchlorid mit Pyridin entsteht eine gelbe Lösung, welche beim freiwilligen Verdunsten schön glänzende, farblose Krystalle von

Platodipyridinchlorid, $Pt<^{C_5H_5N.C_5H_5N.Cl}_{C_5H_5N.C_5H_5N.Cl} + 3H_2O$, absetzt.

Beim Erhitzen auf 100° bildet dasselbe Platopyridinchlorid, indem das Krystallwasser und 2 Mol. Pyridin fortgehen. Dieselbe Zersetzung tritt theilweise beim Lösen des Salzes unter Erwärmen und beim freiwilligen Abdunsten ein.

Das Salz krystallisirt im monoklinen System.

Beim Behandeln des Salzes mit Kaliumplatinchlorür fällt ein Doppelsalz:

Platodipyridinchloroplatinit, $Pt^{C_5H_5N.C_5H_5N.Cl.Cl}_{C_5H_5N.C_5H_5N.Cl.Cl}Pt$, als hellrothes Pulver aus, das aus Wasser in Nadeln krystallisirt. In Alkohol unlöslich.

Dieses Salz ist, wie die Formel zeigt, isomer mit dem Platosemidipyridin- und dem Platopyridinchlorid.

Durch Einwirkung einer Lösung von Natriumplatinchlorid auf das Platodipyridinchlorid entsteht eine hellbraune Fällung von:

Platodipyridinchloroplatinat, $Pt^{C_5H_5N.C_5H_5NClCl}_{C_5H_5N.C_5H_5NClCl}PtCl_2$.

Löst man gleiche Aequivalente von Platodipyridinchlorid und Zinkchlorid, so erhält man beim Verdunsten der Lösung schöne Krystalle vom:

Zinkdoppelsalz, $Pt<^{C_5H_5N.C_5H_5N.ClCl}_{C_5H_5N.C_5H_5N.ClCl}>Zn$. Ebenso kann das

Cadmiumdoppelsalz, $Pt^{C_5H_5N.C_5H_5N.ClCl}_{C_5H_5N.C_5H_5N.ClCl}Cd$, dargestellt werden (aus Wasser in perlmutterglänzenden Blättern sich ausscheidend).

Ebenso ferner das

Kupferdoppelsalz, $\begin{matrix} Pt<^{C_5H_5N.C_5H_5N.Cl}_{C_5H_5N.C_5H_5N.Cl.Cl} \\ Pt<^{C_5H_5N.C_5H_5N.Cl.Cl}_{C_5H_5N.C_5H_5N.Cl} \end{matrix}>Cu + 12H_2O$.

Tafelförmige gelbe Krystalle (dem quadratischen System angehörend).

Analog wie das obige Chlorid kann das

Platodipyridinbromid, $Pt<^{C_5H_5N.C_5H_5N.Br}_{C_5H_5N.C_5H_5N.Br} + 5H_2O$, dargestellt werden.

Das Bromid krystallisirt gleich dem Chlorid im monosymmetrischen System.

Platodipyridinjodid, $Pt<^{C_5H_5N.C_5H_5NJ}_{C_5H_5N.C_5H_5NJ}$. Das Platosemidipyridinjodid nimmt schwierig beim Kochen Pyridin auf. Wird die heisse Lösung von unverändertem Jodid abfiltrirt, so setzen sich beim Erkalten kleine Krystalle des obigen Salzes ab.

Aus dem Sulfat wird auf Zusatz von Barythydrat das Platodipyridinhydrat erhalten, das eine starke alkalische Reaction besitzt und begierig Kohlensäure aus der Luft anzieht. Daher gelingt es nicht, durch Verdunsten der Lösung das reine Hydrat zu erhalten.

Platodipyridinsulfat, $Pt<^{C_5H_5N.C_5H_5NO}_{C_5H_5N.C_5H_5NO}>SO_2 + 9H_2O$. Das Salz krystallisirt im quadratischen System. Durch Zusatz von Schwefelsäure zu der Lösung des Sulfats entsteht das

Saure Platodipyridinsulfat, $Pt<^{C_5H_5N.C_5H_5N.O.SO_2OH}_{C_5H_5N.C_5H_5N.O.SO_2OH}$. Prismatische Krystalle.

Dem monosymmetrischen System angehörig.

Dieses saure Sulfat hat insofern noch ein besonderes Interesse, als es die erste Platinverbindung dieser Art ist. Dass es wirklich die angegebene Zusammensetzung besitzt, beweist die Darstellung der folgenden Doppelsalze:

Pyridindoppelsalz, $Pt<^{C_5H_5N.C_5H_5N.O.SO_2ONC_5H_5.H}_{C_5H_5N.C_5H_5N.O.SO_2ONC_5H_5.H} + 7H_2O$. Krystallisirt.

Giebt beim Liegen an der Luft oder beim Erhitzen auf 100° Krystallwasser und 2 Mol. Pyridin ab, unter Rückbildung des sauren Sulfates.

Kupferdoppelsalz, $Pt<^{C_5H_5N.C_5H_5N.OSO_2O}_{C_5H_5N.C_5H_5N.OSO_2O}>Cu + 8H_2O$. Monokline Krystalle.

Zinkdoppelsalz, $Pt<^{C_5H_5N.C_5H_5N.OSO_2O}_{C_5H_5N.C_5H_5N.OSO_2O}>Zn + 12H_2O$. Schön krystallisirt.

Setzt man zu dem Platodipyridinsulfat eine berechnete Menge unterschwefelsaures Baryum, so entsteht das

Platodipyridinhyposulfat, $Pt<^{C_5H_5N.C_5H_5NO}_{C_5H_5N.C_5H_5NO}S_2O_4 + nH_2O$. Lange Nadeln. Verwittert schnell an der Luft.

Doppelsalz von Platodipyridinsulfit und Platopyridinsulfit,

$$Pt<^{C_5H_5N.C_5H_5N.O:SO.OC_5H_5N}_{C_5H_5N.C_5H_5N.O:SO.OC_5H_5N}>Pt + 8H_2O.$$

Leitet man Schwefligsäureanhydrid in die Lösung des Platodipyridincarbonates, so geht Kohlensäure fort, es tritt ein starker Pyridingeruch auf und nach dem Eindampfen scheiden sich tafelförmige Krystalle des obigen Doppelsalzes aus. Versetzt man die Lösung dieses Salzes mit einer stärkeren Säure, z. B. mit Schwefelsäure, so entsteht ein feiner nadelförmiger Niederschlag, das bereits beschriebene saure Platopyridinsulfit (s. oben). In dem Filtrate von demselben befindet sich dann das Platodipyridinsalz der betreffenden angewandten Säure, z. B. der Schwefelsäure. Diese Umstände sprechen für die Richtigkeit der aufgestellten Formel oder der halbirten Formel:

$$Pt.^{C_5H_5N.C_5H_5NO}_{C_5H_5N.O}>SO + 4H_2O.$$

Platodipyridincarbonat, $\begin{matrix} Pt\,^{C_5H_5N.C_5H_5N.O.CO.OH}_{C_5H_5N.C_5H_5NO} \\ Pt\,^{C_5H_5N.C_5H_5NO}_{C_5H_5N.C_5H_5NO.COOH} \end{matrix} CO + 16H_2O.$

Das Carbonat entsteht beim Liegen des Hydrates an der Luft oder beim Einleiten von Kohlensäure in die Lösung des Hydrates.

Bei vorsichtigem Eindunsten der Lösung scheiden sich aus derselben leichtlösliche Krystalle des sauren Carbonates ab. Die Analyse lässt es unentschieden, ob das Salz 15 oder 16 Mol. Krystallwasser enthält, da es schon an der Luft verwittert.

Dieses Salz entspricht in seiner Zusammensetzung einer Platinammoniakverbindung von **Reiset**, die derselbe durch Einleiten von Kohlensäure in eine kalte Lösung des neutralen Carbonates erhielt [1]).

[1]) A. Ch. **11**, 424.

Platodipyridinnitrat, $Pt<^{C_5H_5N.C_5H_5N.ONO_2}_{C_5H_5N.C_5H_5N.ONO_2}$. Entsteht aus dem Chlorid und Silbernitrat. Schöne Krystalle, dem monoklinen System angehörig.

Wird eine Lösung des Salzes unter Erwärmung mit Salpetersäure behandelt, so scheiden sich tafelförmige oder prismatische Krystalle aus von Platodipyridinnitrat und 2 Mol. Salpetersäure:

$$Pt<^{C_5H_5N.C_5H_5N.ONO_2}_{C_5H_5N.C_5H_5N.ONO_2} + 2\,NO_3H, \text{ oder } Pt\begin{matrix}ONO_2\\ C_5H_5N.C_5H_5N.ONO_2\\ C_5H_5N.C_5H_5N.ONO_2\\ ONO_2\end{matrix}.\ (?)$$

Beim Umkrystallisiren des Salzes aus Wasser wird das normale Salz zurückgebildet.

Platodipyridinnitrit, $Pt^{C_5H_5N.C_5H_5N.ONO}_{C_5H_5N.C_5H_5N.ONO} + 4\,H_2O$. Prismen. Darstellung analog wie beim Nitrat.

Platodipyridinplatonitrit, $Pt^{C_5H_5N.C_5H_5N.ONO.NO.O}_{C_5H_5N.C_5H_5N.ONO.NO.O}Pt$. Prismatische oder nadelförmige Krystalle.

Darstellung: Durch Versetzen äquivalenter Mengen von Platodipyridinchlorid und salpetrigsaurem Platinoxydulkalium mit einander.

Das Salz ist, wie die Formel zeigt, isomer mit dem Platosemidipyridinnitrit und dem Platopyridinnitrit.

Lässt man Kaliumbromoplatinnitrit, $^{KO.NO.NOO}_{KO.NO.NOO}Pt.Br_2$, auf das Platodipyridinchlorid einwirken, so entsteht analog das

Platodipyridinbromoplatinnitrit,

$$Pt^{C_5H_5N.C_5H_5N.ONO.NO.O}_{C_5H_5N.C_5H_5N.ONO.NO.O}Pt.Br_2.$$

Hellgelber flockiger Niederschlag.

Platodipyridinchromat, $Pt<^{C_5H_5N.C_5H_5N.O}_{C_5H_5N.C_5H_5N.O}CrO_2 + 6\,H_2O$. Gelbbraune, prismatische Tafeln.

Wird Platosemidipyridinsulfat mit neutralem chromsaurem Kalium versetzt, so entsteht eine braune Fällung. Dieselbe geht beim Kochen mit Pyridin mit gelber Farbe in Lösung, und aus dieser scheiden sich zwei verschiedene Arten von Krystallen aus, zuerst ein schwer lösliches, gelbes, feinpulveriges Salz, und dann bei genügender Concentration ein leichter lösliches Salz. Das letztere ist das neutrale Chromat von obiger Zusammensetzung.

Platopyridinbichromat, $Pt^{C_5H_5N.C_5H_5N.OCrO_2}_{C_5H_5N.C_5H_5N.OCrO_2}O$. Das schwer lösliche Salz ist das Bichromat. Dasselbe wird bequemer erhalten durch Fällen von Platosemidipyridinsulfat, mit Kaliumbichronat und Kochen des Niederschlages mit Pyridin.

F. Verbindungen des Radicals Platindipyridin,

$$\overset{IV}{Pt}^{C_5H_5N.C_5H_5N}_{C_5H_5N.C_5H_5N}.$$

Chloroplatindipyridinchlorid, $Cl_2Pt^{C_5H_5N.C_5H_5N.Cl}_{C_5H_5N.C_5H_5N.Cl} + 7\,H_2O$. Nadeln. Entsteht beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Platodipyridinchlorid.

Chloroplatindipyridinchloroplatinat,

$$Cl_2Pt\begin{matrix}C_5H_5N\,.\,C_5H_5N\,.\,ClCl\\C_5H_5N\,.\,C_5H_5N\,.\,ClCl\end{matrix}PtCl_2.$$

Braunrothe, rechtwinkelige Prismen. Wird erhalten beim Behandeln des oben beschriebenen Platodipyridinchloroplatinats mit Chlorwasser.

Chloroplatindipyridinnitrat, $Cl_2\,Pt\begin{matrix}C_5H_5N\,.\,C_5H_5N\,.\,ONO_2\\C_5H_5N\,.\,C_5H_5N\,.\,ONO_2\end{matrix} + H_2O$. Feine Nadeln.

Bromoplatindipyridinnitrat, $Br_2\,Pt\begin{matrix}C_5H_5N\,.\,C_5H_5N\,.\,ONO_2\\C_5H_5N\,.\,C_5H_5N\,.\,ONO_2\end{matrix} + nH_2O$. Tafelförmige, braune Krystalle.

Das Salz zeigt das merkwürdige Verhalten, dass das eine Bromatom loser gebunden ist als das andere. Setzt man nämlich Silbernitrat zu einer warmen Lösung des Salzes, so wird nur die Hälfte des Broms ausgefällt.

Wird endlich das Platodipyridinchlorid mit starker Salpetersäure in der Wärme behandelt, so erhält man hellgelbe Krystalle, wahrscheinlich von der Zusammensetzung:

$$Cl_2Pt\begin{matrix}C_5H_5N\,.\,C_5H_5N\,.\,ONO_2\\C_5H_5N\,.\,C_5H_5N\,.\,ONO_2\end{matrix} + 2\,NO_3H + 2\,H_2O,$$

und wird das Platodipyridinbromid ebenso behandelt, so entstehen gelbbraune Krystalle von der Zusammensetzung:

$$Br_2Pt\begin{matrix}C_5H_5N\,.\,C_5H_5N\,.\,ONO_2\\C_5H_5N\,.\,C_5H_5N\,.\,ONO_2\end{matrix} + NO_3H + 3\,H_2O.$$

Ferner bildet das Pyridin auch mit Ammoniak gemischte Platindoppelverbindungen; z. B.:

α-Platopyridinamminchlorid (Jörgensen[1]), $Pt\begin{matrix}C_5H_5N\,.\,C_5H_5N\,.\,Cl\\NH_3\,.\,NH_3\,.\,Cl\end{matrix}$. Entsteht beim Lösen von Platosemidipyridinchlorid in heissem, verdünntem Ammoniak oder von Platosemidiamminchlorid in heissem, wässerigem Pyridin. Krystallinisch.

Isomer damit ist:

β-Platopyridinamminchlorid[1]), $Pt\begin{matrix}C_5H_5N\,.\,NH_3\,.\,Cl\\NH_3\,.\,C_5H_5N\,.\,Cl\end{matrix}H_2O$. Platopyridinchlorid löst sich in verdünntem Ammoniak allmälig auf. Nach dem Verdunsten des Ammoniaks, Zusatz von Salzsäure und Weingeist scheidet sich das Salz als weisses Krystallpulver aus.

Ebenso giebt das Pyridin mit Aethylamin analoge Doppelverbindungen[1]).

2. Doppelsalze des Pyridins mit anderen Metallen.

Pyridingoldchlorid, $C_5H_5N\,.\,HCl.\,AuCl_3$. Citronengelbe Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser. Bis 285° erhitzt, völlig unverändert bleibend; erst bei noch höherer Temperatur unverändert schmelzend (Ladenburg[2]).

Pyridinquecksilberchlorid [W. Königs und Geigy[3]), Lang[4])], $C_5H_5N\,.\,HgCl_2$. Pyridin giebt selbst in stark verdünnter wässeriger Lösung mit Quecksilberchlorid eine in langen weissen Nadeln krystallisirende, schwer lösliche Verbindung.

Pyridincadmiumchlorid [Hesekiel[5]), Lang[4])], $2\,C_5H_5N\,.\,CdCl_2$. Lange, farblose, schwer lösliche Nadeln. (Dient zur Erkennung der Pyridinbasen im denaturirten Spiritus[6]). — $2\,C_5H_5N\,.\,CdJ_2$.

---

[1]) J. pr. Chem. (N. F.) 33, 510 ff. u. 530. — [2]) B. (1888) 21, 831. — [3]) B. (1884) 17, 594. — [4]) B. (1888) 21, 1578 ff. — [5]) B. (1885) 18, 3093. — [6]) Chem. Ztg. 1888, S. 151.

Pyridinzinkchlorid[1], $2 C_5H_5N . ZnCl_2$. Spitze Nadeln. Schmelzpunkt 200°.

Pyridinquecksilberjodid[2]. Weisse Nädelchen.

Pyridinferrocyanid, $(C_5H_5N)_2 . H_4Fe(CN)_6 . 2 H_2O$. Gelbe monokline Prismen, in Combination mit Domen, schwer löslich in Wasser; eignet sich daher zur Abscheidung des Pyridins aus dem Rohpyridin [die Ferrocyanide der homologen Basen sind leicht löslich (Mohler[3])] (vergl. S. 49).

Pyridinsilbernitrat (Jörgensen[4]), a) $(C_5H_5N)_2 . AgNO_3$. Beim Versetzen einer Lösung von Silbernitrat und 4 Mol. Pyridin mit Aether sich ausscheidend. Lange dünne Nadeln. Schmelzpunkt 87°. Verliert beim Erhitzen auf 100° 2 Mol. Pyridin.

b) $(C_5H_5N)_3 . AgNO_3$. 5 Thle. reines Silbernitrat werden in 10 Thln. Pyridin unter Erwärmen gelöst. Rhomboëdrische Krystalle. Geht über Schwefelsäure stehend langsam in das Salz a) über.

Cupriddipyridinsulfat, $(C_5H_5N)_4 . CuSO_4$[3]. Auf Zusatz von überschüssigem Pyridin zu Kupfervitriollösung sich ausscheidend. Tiefblaue Krystalle. Giebt beim Erhitzen leicht Pyridin ab. — $C_5H_5N . CuSO_4 . 3 H_2O$. Blaue Nadeln (Lang).

Cupriddipyridindithionat, $(C_5H_5N)_4 . CuS_2O_6$ (Jörgensen[5]). Versetzt man eine Lösung von Kupfervitriol mit Pyridin und Natriumdithionat, so scheidet sich ein prächtig blauer, glänzender, grosskrystallinischer Niederschlag aus (rhombische Tafeln). — $2 C_5H_5N . CuCl_2$. — $4 C_5H_5N . Cu_2Cl_2$ u. $6 C_5H_5N . Cu_2Cl_2$ (Lang).

d) Verbindungen mit Alkyljodiden.

Als tertiäre Base verbindet sich das Pyridin direct mit den Alkyljodiden zu den sogenannten Alkylpyridyl- oder Pyridoniumverbindungen (Anderson[6]).

Allgemeines Verhalten. Die Alkylpyridyljodide, $C_5H_5N . C_xH_y . J$, werden, wie die entsprechenden Verbindungen der Fettreihe beim Behandeln mit feuchtem Silberoxyd in die Hydroxyde, $C_5H_5N . C_xH_y . OH$, übergeführt. Die Hydroxyde besitzen stark basische Eigenschaften. Sie zersetzen sich leicht beim Erwärmen und liefern stechend riechende basische Producte. Eine ähnliche Zersetzung tritt ein beim Erhitzen der Jodide mit dem doppelten Gewichte Aetzkali [A. W. Hofmann[7]), Oechsner de Coninck].

Methylpyridinjodid, $C_5H_5N . CH_3J$. Pyridin und Jodmethyl wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur äusserst heftig auf einander ein. Der entstandene feste gelbe Körper giebt beim Schütteln mit frisch gefälltem Chlorsilber:

Methylpyridinchlorid, $C_5H_5NCH_3Cl$, und dieses mit Platinchlorid das

Platinchloriddoppelsalz, $(C_5H_5NCH_3Cl)_2PtCl_4$. Schmelzpunkt 202 bis 203° (Lange[8]).

Aethylpyridinjodid, $C_5H_5N . C_2H_5J$. Entsteht beim Erhitzen von Pyridin mit Aethyljodid auf 100° (Anderson[9]). Silberglänzende Tafeln.

Aethylpyridinplatinchlorid, $(C_5H_5NCH_3Cl)_2PtCl_4$. Granatrothe, rhombische Tafeln.

Benzylpyridinchlorid, $C_5H_5NCH_2C_6H_5Cl$. Entsteht leicht aus Pyridin und Benzylchlorid (A. W. Hofmann[10]).

Benzylpyridinplatinchlorid, $(C_5H_5N . C_7H_7Cl)_2PtCl_4$. Krystallinisch.

[1]) B. (1884) 17, 594. — [2]) B. (1888) 21, 831. — [3]) B. (1888) 21, 1015. — [4]) J. pr. Chem. (N. F.) 27, 478 u. 33, 501 f. — [5]) Ibid. 33, 501 f. — [6]) Phil. Mag. [4] 9, 145 u. 214; A. 94, 361; vergl. A. W. Hofmann, B. (1881) 14, 1497. — [7]) B. (1885) 18, 1497. — [8]) B. (1885) 18, 3438. — [9]) A. 94, 364. — [10]) B. (1881) 14, 1504.

Dipyridinäthylenbromid, $(C_5H_5N)_2 . C_2H_4Br_2$. Beim Erhitzen von Pyridin mit Aethylenbromid in alkoholischer Lösung auf 100° entstehend (Davidson[1]). Seideglänzende Tafeln.

Platindoppelsalz, $(C_5H_5)_2 . C_2H_4Cl_2 . PtCl_4$. Glänzende Tafeln.

Pyridinbetaïn, $C_5H_5NCH_2 — CO + H_2O$ (N und CO über O verbunden). Das salzsaure Pyridinbetaïn entsteht bei Einwirkung von Monochloressigsäure auf Pyridin:

$$C_5H_5N + CH_2Cl.COOH = C_5H_5N — CH_2.CO.HCl$$ (N und CO über O verbunden) (v. Gerichten[2]).

Die aus dem salzsauren Salze mit Silberoxyd freigemachte Base krystallisirt in hygroskopischen, glänzenden, rhombenförmigen Tafeln, die bei 100° das Krystallwasser abgeben und verwittern. Höher erhitzt, beginnt es bei 150° unter Zersetzung zu schmelzen.

Salzsaures Pyridinbetaïn, $C_5H_5NCH_2CO_2 . HCl$. Glasglänzende, rhombische Tafeln. Schmilzt bei 202 bis 205° unter Gasentwickelung und zersetzt sich:

$$C_5H_5N.CH_2CO.HCl = CO_2 + CH_3Cl + C_5H_5N.$$ (N und CO über O verbunden)

Die wässerige Lösung des salzsauren Salzes färbt sich bei Einwirkung von Natriumamalgam intensiv blau. Die Färbung verschwindet beim Schütteln der Lösung mit Luft und tritt beim Erwärmen wieder hervor.

Platindoppelsalz, $(C_5H_5NCH_2COO . HCl)_2 . PtCl_4$. Orangerothe Krystalle.

Golddoppelsalz. Schmelzpunkt 165° (Jahns[3]).

Die Homologen des Pyridins.

Die Homologen des Pyridins entstehen durch Vertretung eines oder mehrerer Wasserstoffatome der Base durch ein oder mehrere Alkoholradicale. Wie schon erwähnt wurde, sind bereits beim Eintritt einer einwerthigen Gruppe in das Pyridin theoretisch drei Isomere möglich; die Zahl der Isomeren steigt aber von den niederen Homologen zu den höheren bedeutend an. Denn während bei den drei Methylpyridinen oder Picolinen, $C_5H_4N . CH_3$, die Isomerie allein durch die verschiedene Stellung der Methylgruppe zum Stickstoffatom bedingt ist, kann bei den kohlenstoffreicheren Basen, z. B. bei den Lutidinen, C_7H_9N, den Collidinen, $C_8H_{11}N$ u. s. w., die Isomerie nicht nur durch die Stellung der eingeführten Alkylgruppen zum Stickstoffatom, sondern auch, wenn mehrere Alkylgruppen eingetreten sind, durch die Zahl und die Stellung der letzteren zum Stickstoffatom und zu einander, sowie endlich durch die Natur der Alkoholradicale selbst bedingt sein. Die folgende Tabelle giebt einen Ueberblick über die Zahl der hiernach möglichen isomeren homologen Pyridinbasen mit sechs bis acht Kohlenstoffatomen.

---

[1]) A. 121, 254. — [2]) B. (1882) 15, 1251. — [3]) B. (1887) 20, 2841.

eberSicht der isomeren Picoline, Lutidine und Collidine.					Gesammtzahl der Isomeren
ɔoline	C_6H_7N	Methylpyridine, $C_5H_4N.CH_3$, 3 Isomere.			3
ıtidine	C_7H_9N	Aethylpyridine, $C_5H_4N.C_2H_5$, 3 Isomere.	Dimethylpyridine, $C_5H_3N(CH_3)_2$, 6 Isomere		9
›llidine	$C_8H_{11}N$	a) Normalpropylpyridine, $C_5H_4N.CH_2.CH_2.CH_3$. 3 Isomere. b) Isopropylpyridine, $C_5H_4N.CH\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix}$. 3 Isomere.	Aethylmethylpyridine, $C_5H_3N(C_2H_5)(CH_3)$, 10 Isomere	Trimethylpyridine, $C_5H_2N(CH_3)_3$, 6 Isomere	22
			u. s. w.		

Wie schon früher ausgeführt wurde, sind auch die höheren Homologen des Pyridins zuerst im Thieröl und im Steinkohlentheer aufgefunden worden. Während aber das so gewonnene Picolin, Lutidin, Collidin, Parvolin von den ersten Entdeckern als einheitliche Körper angesehen wurden, hat die spätere Forschung gezeigt, dass die anscheinend reinen Basen Gemische isomerer Verbindungen waren. Man ist hierauf hauptsächlich durch das Studium des Verhaltens der Basen gegen Oxydationsmittel geführt worden; da hierbei z. B. das Picolin des Thieröles verschiedene isomere Pyridinmonocarbonsäuren gab, so musste auch die ursprüngliche Base ein Gemisch isomerer Picoline sein. Die Trennung derselben von einander wird dadurch erschwert, dass die Siedepunkte der Isomeren so nahe an einander liegen, dass eine Trennung durch fractionirte Destillation unmöglich ist; so siedet z. B. α-Picolin bei 129 bis 130°; β-Picolin bei 141 bis 143° und γ-Picolin bei 144 bis 145°. Aehnliche Verhältnisse kehren bei den Lutidinen, Collidinen und wahrscheinlich auch bei den kohlenstoffreicheren, nur wenig untersuchten Basen wieder. Eine Trennung der Isomeren ist nur durch eine sehr häufig wiederholte fractionirte Destillation und darauf folgende, vielmals wiederholte fractionirte Krystallisation entweder der Platinchlorid- oder der Quecksilberchloriddoppelsalze möglich. Diese Umstände erklären es auch, dass die in der Literatur sich findenden Angaben über die Eigen-

schaften der homologen Pyridinbasen und ihrer Abkömmlinge häufig einander so sehr widersprechen; in vielen Fällen hat man die Eigenschaften der reinen Verbindungen erst kennen gelernt, nachdem die Basen auf synthetischem Wege erhalten waren. In dem Nachfolgenden ist stets auch auf die ältere Literatur hingewiesen, im Uebrigen aber sind die physikalischen Eigenschaften, Schmelzpunkte, Siedepunkte u. s. w. nur so aufgeführt, wie sie sich für die reinen Verbindungen ergeben haben.

Allgemeine Bildungsweisen. 1) Die Homologen des Pyridins können nach Ladenburg[1]) mittelst einer allgemein gültigen Reaction erhalten werden durch Erhitzen der Pyridinalkylhaloide, $C_5H_5N . C_xH_yX$, auf höhere Temperatur. In ähnlicher Weise, wie beim Erhitzen der alkylirten aromatischen Basen nach A. W. Hofmann eine Wanderung der Alkylgruppen vom Stickstoff in den aromatischen Kern eintritt, z. B.:

$$C_6H_5N{<}^{H}_{CH_3} = C_6H_4{<}^{CH_3}_{NH_2},$$

treten hier die Alkylgruppen vom Stickstoff in den Pyridinkern ein, z. B.:

$$C_5H_5N.C_xH_yJ = C_5H_4C_xH_y.NHJ.$$

2) Ferner entstehen die homologen Pyridinbasen allgemein beim Erhitzen der homologen Pyridincarbonsäuren, z. B.:

$$C_5H_3NC_xH_y.COOH = C_5H_4N.C_xH_y + CO_2$$

(siehe unten beim Picolin).

Allgemeines Verhalten. Die Homologen des Pyridins werden durch Oxydation in Carbonsäuren übergeführt. Hierbei bilden die Picoline Pyridinmonocarbonsäuren:

$$C_5H_4N.CH_3 + O_3 = H_2O + C_5H_4N.COOH,$$

die Dimethylpyridine Pyridindicarbonsäuren u. s. w., während das Aethyl-, Propylpyridin u. s. w., oxydirt unter Abspaltung von Kohlenstoff, gleichfalls Pyridinmonocarbonsäuren bilden.

1. Die Picoline.

Das Picolin war, wie bereits erwähnt, die erste Pyridinbase, die bekannt wurde; dasselbe wurde im Jahre 1846 von Anderson[2]) im Steinkohlentheer aufgefunden. Durch denselben Forscher wurde das Picolin auch im Thieröle nachgewiesen[3]). Greville Williams[4]) und Oechsner de Coninck[5]) fanden dasselbe unter den Destillations-

[1]) B. (1883) 16, 1410 u. 2059; (1884) 17, 772 u. 1121; (1885) 18, 1587 u. 2961. — [2]) Transact. of the Royal Soc. of Edinb. 16, 123. — [3]) Ibid. 463; vergl. auch S. 9, Anmerk. 1. — [4]) Chem. Soc. Qu. J. 7, 97. — [5]) Bull. soc. chim. 44, 617 u. B. (1886) 19, Ref. 104.

producten bituminöser Schiefer. Church und Owen[1]) erhielten Picolin bei der Destillation von irischem Torf. Nach Williams[2]) entsteht dasselbe bei der Destillation von Cinchonin mit Kali neben anderen Pyridin- und Chinolinbasen. Beim Hindurchleiten von Nicotin durch glühende Röhren bildet sich nach Cahours und Étard[3]) gleichfalls Picolin, ebenso ist auch das Vorhandensein von Picolin im Tabaksrauch durch einen Zerfall des Nicotins zu erklären (Vohl und Eulenburg[4]).

Durch die Untersuchungen von Thenius[5]), Weidel[6]), Richard[7]), Jacobsen und Reimer[8]), Goldschmidt und Constam[9]), Ladenburg und Roth[10]), Lange[11]), Ost[12]), K. E. Schulze[13]) und Mohler[14]) wurden die Beobachtungen Anderson's bestätigt und gleichzeitig erweitert. Es fand sich, dass das Picolin sowohl des Steinkohlentheers wie des Thieröls keine einheitliche Verbindung, sondern ein Gemisch der drei isomeren Basen, des α-β- und γ-Picolins sei. (Das β-Picolin ist allerdings bisher aus dem Steinkohlentheer noch nicht isolirt worden.) Da eine Trennung der drei Isomeren durch fractionirte Destillation nicht möglich ist, und die Mittel zur Trennung derselben von einander, sowie die Eigenschaften des reinen α-β- und γ-Picolins erst theils durch die oben genannten Forscher, theils durch die Arbeiten von Baeyer[15]), Zanoni[16]), Hesekiel[17]) bekannt geworden sind, so beziehen sich die älteren Angaben von Anderson, Williams, Thenius, Richard und Anderen über das Picolin, seine Salze und seine Abkömmlinge auf das Gemisch der drei isomeren Basen. Ebenso ist anzunehmen, dass auch das von Dewar[18]) untersuchte Picolin (dasselbe sollte eine Pyridindicarbonsäure bei der Oxydation geben, enthielt also noch ein Lutidin), sowie die den Untersuchungen von Ramsay[19]), ferner von Thorpe[20]), Gladstone[21]) zu Grunde gelegte Base kein einheitlicher Körper gewesen ist. Die von dem letztgenannten Forscher gemachten Angaben über die physikalischen Eigenschaften des Picolins (Dichte desselben beim Siedepunkte, Bildungswärme, specifische Refraction und specifische Dispersion) bedürfen daher noch einer Bestätigung durch erneute Untersuchung der reinen Basen.

Die Trennung der drei isomeren Picoline von einander geschieht nach Weidel durch Darstellung der Platinchloriddoppelsalze, nach Lange besser mittelst der Quecksilberchloriddoppelsalze (siehe unten).

---

[1]) Phil. Mag. [4] 20, 110 u. Jahresber. 1860, 359. — [2]) Transact. of the Royal Soc. of Edinb. 21. 309. — [3]) Bull. soc. chim. (1881) [2] 34, 449 u. C. R. 90, 275 ff. — [4]) Arch. Pharm. [2] 147, 130 ff. — [5]) Inaug.-Diss. Göttingen 1861. — [6]) B. (1879) 12, 1989 u. M. 1, 46. — [7]) Bull. soc. chim. 32, 488 u. B. (1880) 13, 197. — [8]) B. (1883) 16, 2604. — [9]) B. (1883) 16, 2976. — [10]) B. (1885) 18, 47. — [11]) B. (1885) 18, 3436. — [12]) J. pr. Chem. (N. F.) 27, 286. — [13]) B. (1887) 20, 413. — [14]) B. (1888) 21, 1011. — [15]) A. 155, 281. — [16]) Annali di chimica 74, 13 u. B. (1882) 15, 528, Ref. — [17]) B. (1885) 18, 910 u. 3091. — [18]) Bull. soc. chim. (1871) [2] 15, 271 u. Z. (1871) S. 116. — [19]) Phil. Mag. (1876) [5] 2, 269; (1877) [5] 4, 241; Chem. Soc. J. (1879) 35, 463 u. 696 u. Jahresber. 1879, 46. — [20]) Chem. Soc. J. (1880) 37, 222 u. 223. — [21]) Phil. Mag. [5] 11, 54.

Vom Pyridin können sie durch Fällung des letzteren als Ferrocyanid getrennt werden. (Die Picolinferrocyanide sind leicht löslich in Wasser.) Die Picoline können auch auf synthetischem Wege nach der Ladenburg'schen Reaction erhalten werden (siehe S. 62). Eine fernere allgemeine Bildungsweise der Picoline besteht in dem Erhitzen der Picolincarbonsäuren, welche unter Kohlensäureabspaltung Picolin geben, z. B.:

$$C_5H_3NCH_3(COOH) = C_5H_4NCH_3 + CO_2.$$

So erhielt Böttinger[1]) aus Uvitoninsäure (i. e. Picolindicarbonsäure) beim Erhitzen des Calciumsalzes Picolin, ferner Wischnegradsky[2]) aus Picolindicarbonsäure die gleiche Base, und endlich entsteht dieselbe nach Hantzsch[3]) aus Picolintetracarbonsäure beim Erhitzen mit Kalk. Welches der drei isomeren Picoline bei diesen Reactionen entsteht, ist nicht festgestellt; aus der Uvitoninsäure oder α-γ-α'-Picolindicarbonsäure, $C_5H_2N(COOH)_2CH_3$ (— CH_3 in α'-), kann aber nur α-Picolin entstehen.

Alle drei der Theorie nach möglichen Picoline sind bekannt.

1. α-Picolin, $C_5H_4N.CH_3$. Vorkommen: Im Thieröl und im Steinkohlentheer[4]).

Bildungsweise: Beim Erhitzen von Pyridinmethyljodid neben der γ-Verbindung (siehe diese).

Darstellung: Das aus dem Thieröl oder dem Steinkohlentheer isolirte Gemisch der isomeren Basen wird durch Versetzen der mit Salzsäure angesäuerten Lösungen mit Quecksilberchloridlösung in die Quecksilberchloriddoppelsalze übergeführt. Die α-Verbindung scheidet sich in mikrokrystallinischem Zustande aus. Durch Kalilauge wird das durch Umkrystallisiren gereinigte Doppelsalz zerlegt, die freie Base mit Wasserdämpfen übergetrieben, durch Aetzkali aus der Lösung ausgeschieden, mit festem Aetzkali getrocknet und nochmals fractionirt (O. Lange[5]).

Eigenschaften: Flüssig. Siedepunkt 129 bis 130° (Lange) (Weidel 133,9°). Specifisches Gewicht bei 0°, bezogen auf Wasser von + 4° = 0,96559 (Lange) (Weidel = 0,96161).

Das α-Picolin giebt oxydirt Picolinsäure.

Verbindungen des α-Picolins (Lange).

Salzsaures Picolin, $C_5H_4N.CH_3$.

Picolinplatinchlorid, $(C_5H_4NCH_3.HCl)_2 + PtCl_4$. Krystalle. Schmelzpunkt 178°.

Picolingoldchlorid, $(C_5H_4NCH_3.HCl)AuCl_3$. Kleine Nadeln. Schmelzpunkt 167 bis 168°.

Picolinquecksilberchlorid, $(C_5H_4NCH_3.HCl).2HgCl_2$. In Blättern krystallisirend. Schmelzpunkt 154 bis 155°.

Pikrinsaures Picolin, $C_5H_4NCH_3.C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Nadeln. Schmelzpunkt 165°.

---

1) B. (1880) 13, 2034 u. (1881) 14, 69. — 2) B. (1879) 12, 1507. — 3) A. 215, 61 u. B. (1882) 15, 2916. — 4) Literatur siehe S. 9, 16, 19 u. 62 f. — 5) B. (1885) 3436.

Pyrophtalon, $C_5H_4N.CH:C_2O_2C_6H_4$. Bildung: Beim Erhitzen von Picolin (aus Steinkohlentheer) mit Phtalsäureanhydrid und Chlorzink (Jacobsen und Reimer[1]). Da in dem Picolin des Steinkohlentheers sogar drei isomere (α-, β- und γ-)Picoline nachgewiesen sind (s. S. 19), so ist es erklärlich, dass hier zwei isomere Pyrophtalone entstehen:

a) Hellgelbe, seideglänzende Blättchen. Schmilzt über 260° unter theilweiser Zersetzung. b) Orangerothe Nadeln, unter 200° schmelzend. Beide Phtalone färben Wolle und Seide gelb.

Auch beim Erhitzen von Picolin mit Aldehyden, bei Gegenwart von Chlorzink, entstehen Condensationsproducte; so mit Paraldehyd das:

α-Allylpyridin, $C_5H_4N.CH:CH.CH_3$ (Ladenburg[2]). Flüssigkeit. Siedepunkt 189 bis 190°. Giebt reducirt Coniin (s. S. 202).

$(C_8H_9N.HCl)_2PtCl_4$. Schmelzpunkt 185 bis 186°.

ω-Trichlor-α-Oxypropylpyridin, $C_5H_4NCH_2.CHOH.CCl_3$. Entsteht beim Erhitzen von α-Picolin und Chloral (Einhorn und Liebrecht[3]). Sechsseitige Tafeln. Schmelzpunkt 86 bis 87°. Stark basisch, die Salze mit Säuren sind gut charakterisirt. Giebt beim Erwärmen mit alkoholischem Kali α-Pyridylacrylsäure, $C_5H_4N.CH:CH.COOH$ (s. S. 161). Mit Benzaldehyd bildet das α-Picolin:

α-Stilbazol, $C_5H_4N.CH:CH.C_6H_5$ (α-Styryl-Pyridin) [Baurath[4]), vergl. auch Jacobsen und Reimer[5])]. Krystallinische Base. Schmelzpunkt 90,5 bis 91°. Siedepunkt 324 bis 325°. Giebt mit Jodwasserstoffsäure behandelt Dihydro-α-Stilbazol, $C_5H_4N.CH_2.CH_2.C_6H_5$. Schmelzpunkt —3°. Siedepunkt 289,5°. In alkoholischer Lösung mit Natrium reducirt bilden beide Basen:

α-Stilbazolin, $C_5H_{10}N.CH_2.CH_2.C_6H_5$. Flüssigkeit. Siedepunkt 288°. Zeigt coniinähnliche Wirkungen (Baurath).

Mit Furfurol endlich vereinigt sich das α-Picolin zum:

α-Furfuräthenpyridin, $C_{11}H_9NO$ (E. Merck[6]). Krystallinisch. Schmelzpunkt 51 bis 53°. Giebt reducirt:

α-Furfuräthanpiperidin, $C_{11}H_{17}NO$. Flüssigkeit. Siedepunkt 245 bis 247°.

2. β-Picolin, $C_5H_4N.CH_3$. Im Thieröl und im Steinkohlentheer[7]). Aus dem letzteren in neuester Zeit auch isolirt [Mohler[8]); vergl. S. 63]. Bildungsweisen: 1) Bei der Destillation von Strychnin mit Kalk (Stoehr[9]). 2) Beim Erhitzen von Acroleïnammoniak (Baeyer[10]):

$$C_6H_9NO = C_6H_7N + H_2O.$$

Von Hübner und Geuther[11]) war zuerst (1859) die Bildung ölförmiger basischer Producte beim Erhitzen von Acroleïnammoniak beobachtet

---

1) B. (1883) **16**, 1085, 1892, 2541, 2603. — 2) B. (1886) **19**, 439 u. 2578; A. **247**, 26. — 3) B. (1887) **20**, 1592. — 4) Ibid. 2719; (1888) **21**, 818. — 5) B. (1883) **16**, 2607. — 6) B. (1888) **21**, 2709. — 7) Siehe S. 64, Anm. 4. — 8) B. (1888) **21**, 1009. — 9) B. (1887) **20**, 810 u. 2727. — 10) A. **155**, 281 ff. — 11) A. **114**, 45.

worden, die Reaction wurde dann von Claus[1]) weiter untersucht, aber erst A. Baeyer[2]) klärte dieselbe auf und wies die Entstehung des Picolins nach. 3) Beim Erhitzen von Tribromallyl mit alkoholischem Ammoniak (Baeyer[3]). Hierbei entsteht zunächst Dibromdiallylamin (Simpson[4]):

$$2\,C_3H_5Br_3 + NH_3 = N(C_3H_4Br)_2H + 4\,HBr.$$

Dieses wird beim weiteren Erhitzen in Picolin umgewandelt:

$$N(C_3H_4Br)_2H = NC_6H_7 + 2\,HBr.$$

4) Nach E. Zanoni[5]) entsteht beim Erhitzen von Glycerin und Acetamid mit Phosphorsäureanhydrid Picolin nach folgender Gleichung:

$$2\,C_3H_8O_3 + C_2H_3O.NH_2 = C_6H_7N + C_2H_4O_2 + 5\,H_2O.$$

Diese Reaction wurde dann von Hesekiel[6]) eingehender untersucht. Derselbe nimmt an, dass hierbei das Acetamid nur als Ammoniakquelle dient und dass diese Reaction in folgenden Stadien vor sich geht:

1) Zunächst wirkt das Phosphorsäureanhydrid wasserentziehend auf das Glycerin und bildet Acroleïn:

$$C_3H_8O_3 - 2\,H_2O = CH_2:CH.CHO.$$

2) Sodann vereinigen sich 2 Mol. Acroleïn mit 1 Mol. Ammoniak zu einem hypothetischen Zwischenproducte:

```
  /H
N<-CH.OH.CH:CH2,
  \CH.OH.CH:CH2
```

und dieses geht 3) unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser und gleichzeitiger Umlagerung eines Wasserstoffatoms in Picolin, und zwar in das β-Picolin über:

```
     [H]---->
      CH   CH2                    CH
     //    //                   //  \
  HC      C[H]               HC      C.CH3
   |        |        =        |      ||
OH:CH      CH:OH             HC      CH
    \      /                   \\  /
 H --- N                          N
```

Es verläuft diese Reaction demnach ganz analog der Baeyer'schen Synthese des Picolins. Da das hier entstehende Picolin bei der Oxydation Nicotinsäure bildet, so muss es das β-Methylpyridin sein.

Darstellung: 10 g Acetamid werden mit 32 g Glycerin und mit 25 bis 27 g Phosphorsäureanhydrid 24 Stunden auf dem Sandbade digerirt, darauf mit Wasser und Alkali versetzt und destillirt; die so

---

1) A. Suppl. 2, 134 u. A. 130, 185. — 2) A. 155, 281 ff. — 3) Ibid. 290. — 4) Ann. chim. [3] 56, 129. — 5) Annali di chimica 74, 13 u. B. (1882) 15, 528, Ref. — 6) B. (1885) 18, 910 u. 3091 ff.; vgl. auch Étard, C. R. 92, 460 u. 795; u. Storch, B. (1886) 19, 2456.

erhaltene Base wird nach dem Trocknen mit festem Aetzkali fractionirt (Zanoni, Hesekiel).

Eigenschaften: Flüssigkeit. Siedepunkt 141,5 bis 143,5° (Hesekiel), 140 bis 142° (Bachér[1]), 140,1° (Weidel), 144 bis 146° (Zanoni), 148 bis 149° (Stoehr), 144 bis 148° (Mohler[2]). Spec. Gew. bei 0° = 0,97712, bei 30° = 0,94965 (beides bezogen auf Wasser von 4°) (Zanoni). Nach Hesekiel[3]) sollte das β-Picolin optisch activ, und zwar linksdrehend sein; durch Landolt[4]) ist aber nachgewiesen, dass das β-Picolin optisch inactiv ist, und diese scheinbare optische Activität durch die Glasplatten der Flüssigkeitsröhre hervorgerufen war, welche in Folge von Pressung doppeltbrechend werden können und dann die Polarisationsebene des Lichtes ändern.

β-Picolinplatinchlorid, $(C_6H_7N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + H_2O$. Regelmässig vierseitig begrenzte oder langgestreckte mikroskopische Rhomben mit abgestumpfter Ecke, von der Farbe des Kaliumbichromats. Schmelzpunkt des wasserfreien Salzes = 195° (Baeyer, Stoehr). 191° (Ladenburg[5]); verliert auf 120° erhitzt 1 Mol. HCl und schmilzt dann bei 214° (Ladenburg[5]). β-Picolinplatinochlorid, $(C_6H_7N)_2Cl_4Pt$. Schwerer, körniger, hellgelber Niederschlag. Doppelsalz, $C_6H_7N \cdot HCl$, $C_6H_7NPtCl_4$. Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 211 bis 212° (Baeyer, Stoehr). β-Picolingoldchlorid, $C_6H_7NHCl \cdot AuCl_3$. Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 182 bis 184° (Ladenburg[5]). β-Picolinzinkchlorid. Perlmutterglänzende, weisse Nadeln. Schmelzpunkt 158°. β-Picolinquecksilberchlorid, $C_6H_7N \cdot HCl \cdot 2\,HgCl_2$. Nadeln oder Blätter. Schmelzpunkt 139 bis 140° (Stoehr), 140 bis 141° (Mohler[6]). 143° (Ladenburg[5]). Pikrinsaures β-Picolin, $C_6H_7N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Gelbe Nadeln oder glänzende Blättchen. Schmelzpunkt 145 bis 146° (Ladenburg[5]).

3. γ-Picolin, $C_5H_4N \cdot CH_3$. Vorkommen: Im Thieröl und im Steinkohlentheer[7]). Bildet sich bei der Destillation von Sparteïn mit Kalk oder beim Hindurchleiten von Sparteïn durch ein glühendes Rohr neben Pyridin (F. B. Ahrens[8]).

Bildungsweisen: 1) Beim Erhitzen von Pyridinmethyljodid auf 290 bis 300°:

$$C_5H_5N \cdot CH_3J = C_5H_4CH_3 \cdot N \cdot HJ$$

(neben α-Picolin, einem Lutidin und unverändertem Pyridin) (O. Lange[9]).

Die aus dem jodwasserstoffsauren Salze mit Aetzkali frei gemachte Base wird in gleicher Weise wie das α-Picolin zunächst durch Destillation mit Wasserdampf isolirt, mit Aetzkali abgeschieden und getrocknet, und schliesslich fractionirt. Die Fraction 127 bis 134° enthält das α-, die Fraction 142 bis 150° das γ-Picolin.

2) Nach A. W. Hofmann und Behrmann[10]) entsteht beim Erhitzen von Dichlorisonicotinsäure mit Jodwasserstoffsäure und gewöhnlichem Phosphor auf 170 bis 180° im geschlossenen Rohr γ-Picolin:

$$C_5H_2Cl_2N \cdot COOH + 10\,H = C_5H_4NCH_3 + 2\,HCl + 2\,H_2O.$$

[1]) B. (1888) 21, 293. — [2]) B. (1888) 21, 1009. — [3]) B. (1885) 18, 3092. — [4]) B. (1886) 19, 157. — [5]) A. 247, 9 f. — [6]) B. (1888) 21, 1009. — [7]) Siehe S. 64, Anm. 4. — [8]) B. (1888) 21, 827. — [9]) B. (1885) 18, 3436 ff. — [10]) B. (1884) 17, 2698.

Eigenschaften: Siedepunkt = 142 bis 144° (Behrmann und Hofmann), 144 bis 145° (Lange), 144,5° (Schulze), 142,5 bis 144,5° (Ladenburg[1]). Spec. Gew. bei 0°, bezogen auf Wasser von + 4° = 0,9708 (Lange). Spec. Gew. bei 0° = 0,9742 (Ladenburg[2]). Das γ-Picolin giebt oxydirt Isonicotinsäure.

γ-Picolinplatinchlorid, $(C_6H_7NHCl)_2 . PtCl_4$. Schmelzpunkt 225 bis 226° (Lange), 232° (Mohler[3]), 231° (Ladenburg[4]). γ-Picolingoldchlorid, $C_6H_7N . HCl . AuCl_3$. Prismen. Schmelzpunkt 205°. γ-Picolinquecksilberchlorid, $C_6H_7N . HCl . 2 HgCl_2$. Blendendweisse, lange Nadeln. Schmelzpunkt 136 bis 138° (Lange), 128 bis 129° (Ladenburg[4]), 125 bis 130° (Mohler[3]). Pikrinsaures γ-Picolin, $C_6H_7N . C_6H_2(NO_2)_3 . OH$. Seideglänzende, büschelförmig gruppirte Nadeln. Schmelzpunkt 156 bis 157° (Lange), 167° (Ladenburg[4]).

2. Die Lutidine.

Eine dem Toluidin, C_7H_9N, isomere Base wurde von Anderson im Jahre 1851 in dem Thieröl aufgefunden und von ihm Lutidin genannt[5]). Die gleiche Base findet sich unter den Producten der trockenen Destillation bituminöser Schiefer (Gr. Williams[6]) und im Destillate von irischem Torf (Church und Owen[7]); ebenso auch im Steinkohlentheer [Thenius[8]), Lunge und Rosenberg[9]), Oechsner de Coninck[10]), K. E. Schulze[11])]. Ein Lutidin entsteht ferner bei der Destillation von Cinchonin [Williams[12]), Wischnegradsky[13]), Oechsner de Coninck[14]), Weidel u. Hazura[15])] und von Brucin (Oechsner de Coninck[16]) mit Kali neben anderen Pyridin- und Chinolinbasen. Auch beim Hindurchleiten von Nicotin durch glühende Röhren wurde ein Lutidin erhalten (Cahours und Étard[17]); ebenso findet sich Lutidin im Tabaksrauch (Vohl und Eulenburg[18]). Die älteren Angaben über das Lutidin und seine Derivate beziehen sich wiederum auf Gemische isomerer Basen; erst durch die Untersuchungen von Weidel und Herzig[19]), Ladenburg und Roth[20]), Oechsner de Coninck[21]), Lunge und Rosenberg[22]), K. E. Schulze[23]) und von Mohler[24]) sind die einzelnen Bestandtheile der Lutidinfraction bekannt geworden.

Zur synthetischen Darstellung der Lutidine können die allgemeinen Methoden zur Gewinnung der homologen Pyridinbasen dienen. So entstehen die Aethylpyridine nach der Ladenburg'schen Reaction (siehe

---

[1]) B. (1888) **21**, 287. — [2]) A. **247**, 9 f. — [3]) B. (1888) **21**, 1010. — [4]) Ibid. 287 u. A. **247**, 12 f. — [5]) Transact. of the Royal Soc. of Edinb. **20**, 247; vergl. auch Richard, Bull. soc. chim. **32**, 488 u. B. (1880) **13**, 197. — [6]) Chem. Soc. Qu. [3] **7**, 97. — [7]) Phil. Mag. [4] **20**, 110. — [8]) Inaug.-Diss., Göttingen 1861. — [9]) B. (1887) **20**, 129. — [10]) Bull. soc. chim. **42**, 252. — [11]) B. (1887) **20**, 413. — [12]) Transact. of the Royal Soc. of Edinb. [21] **2**, 309. — [13]) B. (1878) **11**, 1253 u. B. (1879) **12**, 1480. — [14]) C. R. **91**, 296 u. **92**, 413. — [15]) M. **3**, 770 ff. — [16]) C. R. **95**, 298 u. **96**, 437. — [17]) C. R. **90**, 275 u. B. (1880) **13**, 777, Ref. — [18]) Arch. Pharm. **147**, 130. — [19]) M. **1**, 1 ff. — [20]) B. (1885) **18**, 49 u. 913. — [21]) C. R. **95**, 298 u. **96**, 437. — [22]) B. (1887) **20**, 129. — [23]) Ibid. 413. — [24]) B. (1888) **21**, 1008.

unten); ferner kann aus synthetisch gewonnenen Lutidincarbonsäuren nach **Hantzsch**, **Epstein**, **Michael** u. A. (s. unten) Lutidin gewonnen werden. Andere synthetische Bildungsweisen werden unten aufgeführt. Endlich entsteht ein Lutidin auch als Nebenproduct bei der Bildung des Aldehydcollidins aus Aldehydammoniak (**Vohl** [1]).

Wie aus der Tabelle auf Seite 61 ersichtlich, sind neun isomere Pyridinbasen von der Formel C_7H_9N theoretisch möglich: drei Aethylpyridine, $C_5H_4N . C_2H_5$, und sechs Dimethylpyridine, $C_5H_3N(CH_3)_2$. Während die drei Aethylpyridine (α-, β-, γ-) sämmtlich dargestellt sind, sind zur Zeit nur zwei Dimethylpyridine in reinem Zustande bekannt.

1) Aethylpyridine.

1. **α-Aethylpyridin**, $C_5H_4N.C_2H_5$. **Bildungsweise:** Beim Erhitzen von Pyridinjodäthyl, $C_5H_5N.C_2H_5J$, auf 290° neben γ-Aethylpyridin und α-γ-Diäthylpyridin (**Ladenburg** [2]). Das α-Aethylpyridin bildet das Hauptproduct und kann durch fractionirte Destillation rein gewonnen werden. Entsteht ferner beim Erhitzen des salzsauren Norhydrotropidins, $C_7H_{13}N.HCl$ (siehe S. 165) mit Zinkstaub (**Ladenburg** [3]).

Eigenschaften: Flüssigkeit. Siedepunkt 148,5° (corr., bei 752 mm Druck). Spec. Gew. bei 0° = 0,9495 (**Ladenburg** [3]). Giebt oxydirt Picolinsäure. Durch Ferrocyankalium wird das α-Aethylpyridin nicht gefällt (Unterschied vom γ-Aethylpyridin).

α-Aethylpyridinplatinchlorid, $(C_5H_4N . C_2H_5 . HCl)_2PtCl_4$. Orangegelbe, rhombische Täfelchen. Schmelzpunkt 164°.

α-Aethylpyridingoldchlorid, $C_5H_4N . C_2H_5 . HCl . AuCl_3$. Viereckige Tafeln oder kleine Octaëder. Schmelzpunkt 120°.

2. **β-Aethylpyridin**, $C_5H_4N.C_2H_5$. **Bildungsweise:** Bei der trockenen Destillation des Cinchonins für sich oder mit Aetzkali [**Williams** [4]), **Wischnegradsky** [5]), **Oechsner de Coninck** [6])], bei der Destillation des Brucins mit Aetzkali (**Oechsner de Coninck** [7]), bei der Destillation eines durch Oxydation des Cinchonins erhaltenen syrupösen Productes mit Zinkstaub (**Weidel** und **Hazura** [8]).

Eigenschaften: Flüssigkeit. Siedepunkt 165,9° (**Weidel** und **Hazura**). Giebt oxydirt Nicotinsäure.

β-Aethylpyridinplatinchlorid, $(C_5H_4N.C_2H_5.HCl)_2 . PtCl_4$. Gelbrothe, monokline Tafeln.

β-Aethylpyridingoldchlorid, $C_5H_4NC_2H_5 . HCl . AuCl_3$. Lichtgelb gefärbte, glänzende Blättchen.

Betaïn des β-Lutidins, $C_7H_9NCH_2.CO$ (N und CO über O verbunden). Das salzsaure Salz entsteht bei der Einwirkung von Monochloressigsäure auf β-Lutidin.

[1]) Arch. Pharm. [2] **144**, 231. — [2]) B. (1883) **16**, 1410 u. 2059; (1885) **18**, 2961. — [3]) B. (1887) **20**, 1651 ff. — [4]) Jahresb. 1864, S. 437. — [5]) B. (1878) **11**, 1253 u. B. (1879) **12**, 1480. — [6]) C. R. **91**, 296 u. **92**, 413. — [7]) C. R. **95**, 298 u. B. (1882 **15**, 2378, Ref.; C. R. **96**, 437. — [8]) M. (1882) **3**, 770 ff.

Hygroskopische Krystalle. Schmelzpunkt des salzsauren Salzes 162,5⁰ (Aimé Pictet[1]).

3. γ-Aethylpyridin, $C_5H_4N.C_2H_5$. Bildungsweise: Bei der Destillation des Cinchonins und Brucins mit Kali neben β-Aethylpyridin (Oechsner de Coninck). Neben dem α-Aethylpyridin beim Erhitzen von Pyridinjodäthyl (siehe oben). Zur Trennung von der α-Base kann das Platindoppelsalz oder das Ferrocyanat benutzt werden. Die Salze der γ-Verbindung sind schwerer löslich als die der α-Verbindung. Durch Erhitzen des ausgeschiedenen Ferrocyanates mit Kali wird das γ-Aethylpyridin frei gemacht (Ladenburg).

Nach Oechsner de Coninck[2]) findet sich dieses γ-Aethylpyridin auch im Steinkohlentheer; Lunge und Rosenberg[3]) nehmen aber an, dass die von demselben dort aufgefundene Base identisch sei mit dem α-γ-Dimethylpyridin.

Eigenschaften: Flüssigkeit. Siedepunkt 164 bis 166⁰. Spec. Gew. bei 0⁰ = 0,9522, bei 20⁰ = 0,9358 (Ladenburg). Giebt in salzsaurer Lösung mit Ferrocyankalium einen Niederschlag (Unterschied von dem α-Aethylpyridin). Giebt oxydirt Isonicotinsäure.

γ-Aethylpyridinplatinchlorid, $(C_5H_4N.C_2H_5.HCl)_2.PtCl_4$. Tafelförmige Krystalle. Schmelzpunkt 208⁰.

γ-Aethylpyridingoldchlorid. Goldgelbe, glänzende Prismen. Schmelzpunkt 138⁰.

Pikrinsaures γ-Aethylpyridin. Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 163⁰.

2) Dimethylpyridine.

Von den der Theorie nach möglichen sechs Dimethylpyridinen sind zur Zeit nur zwei in reinem Zustande erhalten worden. Beide finden sich im Thieröl sowie im Steinkohlentheer.

1. α-α'-Dimethylpyridin, $C_5H_3N(CH_3)_2$. Vorkommen und Bildungsweisen: Im Thieröl (Ladenburg, Roth, Lange[4]) und im Steinkohlentheer [Lunge und Rosenberg[5]), K. E. Schulze[6])]. Daraus durch theilweise Fällung der Fraction 138 bis 143⁰ mittelst Quecksilberchlorid und Zerlegung des ausgeschiedenen Quecksilberchloriddoppelsalzes zu gewinnen. Entsteht 1) beim Erhitzen einer Lutidintricarbonsäure, $C_5(CH_3)_2N(COOH)_3$, mit Kalk im Wasserstoffstrom (Epstein[7]). 2) Ebenso aus der α-α'-Dimethyl-β-β'-pyridindicarbonsäure (Engelmann[8]). 3) Bei der Destillation der Lutidondicarbonsäure $C_5(CH_3)_2(COOH)_2O.NH$ (siehe S. 153) mit Zinkstaub (Conrad und Guthzeit[9]). 4) Wahrscheinlich mit diesem α-α'-Dimethylpyridin identisch ist auch ein von Haitinger[10]) aus der Dehydracetsäure erhaltenes Lutidin. Die Dehydracet-

[1]) C. R. 95, 300 u. B. (1882) 15, 2377, Ref. — [2]) C. R. 98, 235; B. (1884) 17, 110 u. Bull. soc. chim. 42, 252. — [3]) B. (1887) 20, 136. — [4]) B. (1885) 18, 51; (1886) 19, 786 u. A. 247, 28. — [5]) B. (1887) 20, 129. — [6]) Ibid. S. 413. — [7]) B. (1885) 18, 883; A. 231, 1 u. B. (1886) 19, Ref. 18. — [8]) A. 231, 54. — [9]) B. (1887) 20, 162. — [10]) B. (1885) 18, 452 u. M. 6, 103.

säure, $C_8H_8O_4$, wird durch Ammoniak in ein Oxylutidin, C_7H_9NO (siehe dieses), umgewandelt, das mit Zinkstaub erhitzt ein Lutidin bildet (allerdings differirt der Siedepunkt, der gleich 147 bis 151° angegeben ist).

Eigenschaften: Pfefferminzähnlich riechende Flüssigkeit. Siedepunkt 142 bis 143° (Roth und Lange). Spec. Gew. = 0,9420, bezogen auf Wasser von 0°. Giebt oxydirt α-α'-Pyridindicarbonsäure.

α-α'-Lutidinplatinchlorid, $[C_5H_3N(CH_3)_2HCl]_2 . PtCl_4$. Orangerothe Krystalle. Schmelzpunkt 208°.

α-α'-Lutidingoldchlorid, $[C_5H_3N(CH_3)_2HCl]_2 . AuCl_3$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzpunkt 124,5°.

α-α'-Lutidinquecksilberchlorid, $C_5H_3N(CH_3)_2HCl . HgCl_2$. Schmelzpunkt 186 bis 187°. Blätter. (Aus saurer Lösung.) Ein zweites Doppelsalz, $C_5H_3N(CH_3)_2HCl . 2HgCl_2$, entsteht in sehr verdünnten, fast neutralen Lösungen durch viel Quecksilberchlorid. Körniges Pulver.

Pikrinsaures α-α'-Lutidin. Schmelzpunkt 159°.

2. α-γ-Dimethylpyridin, $C_5H_3N(CH_3)_2$. Vorkommen und Gewinnung: Im Thieröl (Ladenburg und Roth[1]) und im Steinkohlentheer [Lunge und Rosenberg[2]), K. E. Schulze[3])]. Daraus ebenso wie die α-α'-Base durch Fällung der mit Salzsäure übersättigten Fraction 158 bis 160° mittelst Quecksilberchlorid als Doppelsalz abzuscheiden.

Bildungsweisen: 1) Beim Erhitzen einer Lutidintricarbonsäure, welche mit der beim α-α'-Dimethylpyridin erwähnten Säure isomer ist, mit Kalk (Hantzsch[4]).

2) Ebenso beim Erhitzen einer gleichfalls synthetisch gewonnenen Lutidinmonocarbonsäure, $C_5H_2(CH_3)_2N(COOH)$ (Michael[5]).

3) Aus dem Pseudolutidostyril (siehe dieses) beim Erhitzen des salzsauren Salzes mit Zinkstaub (Hantzsch[6]):

$$C_7H_9ON + Zn = C_7H_9N + ZnO.$$

Eigenschaften: Flüssigkeit, von eigenthümlichem Geruch, ähnlich frisch geschnittenen Gurken. Siedepunkt 157°. Spec. Gew. bei 0° = 0,9493, bezogen auf Wasser von + 4°. Giebt oxydirt α-γ-Pyridindicarbonsäure.

α-γ-Lutidinplatinchlorid, $[C_5H_3N(CH_3)_2 . HCl]_2 . PtCl_4$. Hellgelbe, glänzende Tafeln. Schmelzpunkt 219 bis 220°[7]).

α-γ-Lutidingoldchlorid, $C_5H_3N(CH_3)_2 . HCl . AuCl_3$. Prismatische Krystalle.

α-γ-Lutidinquecksilberchlorid, $C_5H_3N(CH_3)_2 . HCl . 2HgCl_2 . \frac{1}{2}H_2O$. Weisse Nadeln. Schmelzpunkt 129 bis 130°, 132°[8]).

Pikrinsaures α-γ-Lutidin. Feine Nadeln. Schmelzpunkt 179 bis 181°.

---

[1]) B. (1885) 18, 913. — [2]) B. (1887) 20, 130. — [3]) Ibid. 413. — [4]) A. 215, 1 ff. u. B. (1882) 15, 2915. — [5]) B. (1885) 18, 2025. — [6]) B. (1884) 17, 2908. — [7]) B. (1885) 18, 1593. — [8]) B. (1888) 21, 286 u. A. 247, 35.

Ein drittes Dimethylpyridin, die α-β'-Verbindung, ist gleichfalls in dem Thieröle (Weidel und Herzig [1]), sowie im Steinkohlentheer (Lunge und Rosenberg [2]) in der Fraction 150 bis 170° enthalten, aber bisher nicht in reinem Zustande daraus isolirt werden. Die Anwesenheit desselben ergiebt sich aber daraus, dass diese Fraction bei der Oxydation neben Lutidinsäure oder α-γ-Pyridindicarbonsäure auch erhebliche Mengen von Isocinchomeronsäure oder α-β'-Pyridindicarbonsäure bildet.

Endlich sollte nach Ladenburg und Roth [3]) aus der Fraction 174 bis 176° des Thieröles ein weiteres Lutidin von dem Siedepunkte 174 bis 176° und dem spec. Gew. 0,9861 gewonnen sein; wie dieselben Autoren später mittheilen [4]), ist die untersuchte Base aber nicht rein, sondern anilinhaltig gewesen.

3. Die Collidine.

Unter dem Namen der Collidine wird eine grosse Anzahl verschiedener Basen zusammengefasst, welche die Zusammensetzung $C_8H_{11}N$ besitzen und den Xylidinen isomer sind. Das erste Collidin wurde von Anderson [5]) im Thieröl aufgefunden; dasselbe ist nach den Untersuchungen von Weidel und Pick [6]) ein Gemisch isomerer Basen. Ein Collidin entsteht ferner bei der trockenen Destillation bituminöser Schiefer (Williams [7]) und irischen Torfes (Church und Owen [8]) und findet sich auch im Steinkohlentheer [Thenius [9]), Mohler [10])]. Vermuthlich sind auch die so erhaltenen Collidine keine einheitlichen Körper gewesen. Williams [11]) und Wurtz [12]) erhielten ein Collidin bei der Destillation von Cinchonin mit Kali; dieselbe Base wurde von Oechsner de Coninck [13]) untersucht, welcher nachwies, dass ein diesem sehr ähnliches Collidin auf gleiche Weise aus dem Brucin [14]) gewonnen werden kann und aus zwei isomeren Basen besteht. Ferner erhielt A. W. Hofmann [15]) bei der trockenen Destillation von salzsaurem Coniin mit Zinkstaub ein von den vorher erwähnten verschiedenes Collidin (siehe beim α-Normalpropylpyridin).

Nach Cahours und Étard [16]) entsteht ein Collidin beim Hindurchleiten von Nicotin durch rothglühende Röhren, und ein Collidin ist auch im Tabaksrauch vorhanden [G. le Bon und Noël [17]), sowie Vohl und

---

[1]) M. 1, 1 ff. — [2]) B. (1887) 20, 134. — [3]) B. (1885) 18, 1590. — [4]) B. (1886) 19, 2586. — [5]) Transact. of the Royal Soc. of Edinb. 21, 1, 219; vergl. auch Richard, Bull. soc. chim. 32, 488 u. B. (1880) 13, 197. — [6]) M. 5, 656. — [7]) Chem. Soc. Qu. [3] 7, 97. — [8]) Phil. Mag. [4] 20, 110. — [9]) Inaug.-Diss., Göttingen 1861. — [10]) B. (1888) 21, 1011. — [11]) Transact. of the Royal Soc. of Edinb. 21, 2, 309 u. Jahresb. 1855, S. 550. — [12]) C. R. 95, 263. — [13]) C. R. 91, 296; Bull. soc. chim. 34, 210 u. 634 u. B. (1880) 13, 1996. — [14]) C. R. 95, 298 u. B. (1882) 15, 2378; Bull. soc. chim. 42, 100 u. B. (1884) 17, Ref. 439. — [15]) B. (1884) 17, 825. — [16]) C. R. 92, 1079 u. B. (1881) 14, 1415. — [17]) C. R. 90, 1538 u. B. (1880) 13, 1882.

Eulenburg [1])]. An Essigsäure gebunden findet sich ein Collidin im Vorlauf des Fuselöls vom Rohspiritus (Krämer, Pinner [2]); ferner erhielt Schützenberger [3]) ein Collidin beim Erhitzen des Tyroleucins (aus Albumin). Endlich glauben Engler und Riehm [4]) ein trimethylirtes Pyridin beim Erhitzen von Mesityloxyd und Ammoniak erhalten zu haben (vgl. Canzoneri und Spica, Gazz. chim. **14**, 341 u. B. (1886) **19**, 818).

Zur Synthese der Collidine kann wiederum in verschiedenen Fällen die Ladenburg'sche Methode benutzt werden (siehe unten), wie auch eines der Collidine, das Trimethylpyridin, aus einer Collidindicarbonsäure durch Abspaltung von Kohlensäure erhalten werden kann (siehe unten). Ausserdem ist noch eine weitere Anzahl synthetischer Bildungsweisen der verschiedenen Collidine bekannt.

Die Zahl der theoretisch möglichen Pyridinbasen der Formel $C_8H_{11}N$ ist eine sehr grosse (s. Tabelle, S. 61); aber nur ein kleiner Theil derselben ist bisher bekannt.

1. α-Normalpropylpyridin, $C_5H_4N.CH_2CH_2.CH_3$. Conyrin. Bildungsweise: Bei der trockenen Destillation von salzsaurem Coniin mit Zinkstaub:

$$C_8H_{17}N = C_8H_{11}N + 6H$$

(A. W. Hofmann [5]). Von dem unveränderten Coniin durch Ueberführung in die salzsauren Salze — das salzsaure Coniin krystallisirt gut, das salzsaure Conyrin nicht — zu trennen; ebenso bei der Destillation von Coniin mit Zinkchlorid (A. W. Hofmann).

Eine Darstellung des normalen α-Propylpyridins nach der Ladenburg'schen Methode ist nicht möglich, da beim Erhitzen von Pyridin mit normalem Propyljodid durch moleculare Umlagerung stets das α- und γ-Isopropylpyridin erhalten wird (Ladenburg [6]).

Eigenschaften des Conyrins (A. W. Hofmann, Ladenburg). Farblose Flüssigkeit. Das unreine Conyrin zeigt eine hellblaue Fluorescenz, die reine Base besitzt diese Eigenschaft nicht [7]). Siedepunkt 166 bis 168°.

Das Conyrin giebt oxydirt Picolinsäure [8]). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 280 bis 300° wird es in Coniin zurückverwandelt [9]).

Die Salze des Conyrins sind alle leicht löslich und schwer krystallisirbar.

Conyrinplatinchlorid, $(C_5H_4N.C_3H_7.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe, vierseitige Tafeln. Schmelzpunkt 158 bis 160° (Ladenburg [7]).

Conyringoldchlorid. Gelbe Nadeln.

Methylconyrinjodid, $C_5H_4N.C_3H_7.CH_3J$.

Methylconyrinchlorid, $C_5H_4N.C_3H_7CH_3Cl$. Krystallinisch.

Platindoppelsalz, $(C_5H_4N.C_3H_7CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Schwer lösliche Krystalle.

2. β-Propylpyridin, $C_5H_4N.C_3H_7$. Bildungsweise: Aus Nicotin, beim Hindurchleiten durch glühende Röhren (Cahours u. Étard [10]).

---

[1]) Arch. Pharm. [2] **147**, 130. — [2]) B. (1870) **3**, 77. — [3]) B. (1877) **10**, 235. — [4]) B. (1886) **19**, 40; vgl. auch Riehm, A. **238**, 1 u. B. (1887) **20**, R. 264. — [5]) B. (1884) **17**, 825 ff. — [6]) Ibid. 772, 1121, 1676; (1885) **18**, 1587. — [7]) B. (1886) **19**, 2580. — [8]) B. (1884) **17**, 828. — [9]) Ibid. 831. — [10]) C. R. **92**, 1079 u. B. (1881) **14**, 1415.

Eigenschaften: Oel. Siedepunkt 170°. — Giebt oxydirt Nicotinsäure.

3. Das normale γ-Propylpyridin ist nicht bekannt.

4. α-Isopropylpyridin, $C_5H_4N.CH\left<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.$ . . Bildungsweise: Beim Erhitzen von Pyridin mit normalem oder Isopropyljodid auf 290° neben der γ-Base (siehe beim Conyrin) (Ladenburg [1]). Die Trennung der beiden Isomeren geschieht durch vielfache fractionirte Destillation, Ueberführung der Basen in die Platindoppelsalze, Umkrystallisiren derselben bis zum constanten Schmelzpunkte und Zersetzung der reinen Salze.

Eigenschaften des α-Isopropylpyridins (Ladenburg). Flüssig. Siedepunkt 158 bis 159°. Spec. Gew. = 0,9342 bei 0°.

Giebt oxydirt Picolinsäure.

Salzsaures α-Isopropylpyridin. Zerfliessliche Warzen.

α-Isopropylpyridinplatinchlorid. Schmelzpunkt 169 bis 170°.

α-Isopropylpyridingoldchlorid, $(C_5H_4N.C_3H_7.HCl).AuCl_3$. Orangegelbe Nadeln. Schmelzpunkt 91°. — $C_8H_{11}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$. Nadeln. Schmelzpunkt 116°.

5. Das β-Isopropylpyridin ist nicht bekannt.

6. γ-Isopropylpyridin, $C_5H_4N.C_3H_7$. Bildungsweise siehe beim α-Isopropylpyridin.

Eigenschaften des γ-Isopropylpyridins (Ladenburg). Flüssig. Siedepunkt 177 bis 178°. Giebt oxydirt Isonicotinsäure.

γ-Isopropylplatinchlorid. Schmelzpunkt 205°.

Von den zehn theoretisch möglichen isomeren Methyläthylpyridinen sind zur Zeit nur drei genauer bekannt:

7. α-α'-Methyl-Aethylpyridin, $C_5H_3NCH_3.C_2H_5$. Bildung: Beim Erhitzen von α-Picolin mit Jodäthyl neben der α-γ-Base (Schultz [2]). Beide Isomere werden durch fractionirte Destillation von einander getrennt.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit von aromatischem süsslichem Geruch. Siedepunkt 158 bis 163°. Spec. Gew. bei 0° = 0,9361.

Giebt oxydirt Dipicolinsäure oder α-α'-Pyridindicarbonsäure.

Platinchloriddoppelsalz, $(C_8H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Tafelförmige, trikline Krystalle. Schmelzpunkt 173 bis 174°.

Golddoppelsalz, $C_8H_{11}N.HCl.AuCl_3$. Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt des trockenen Salzes 110°.

Vermuthlich enthielt dieses Collidin noch kleine Mengen der isomeren höher siedenden α-γ-Verbindung.

8. α-γ-Methyläthylpyridin, $C_5H_3N\left<\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right.$. Vorkommen: Im Thieröl. Gewinnung: Aus der bei 170 bis 180° siedenden, durch

[1] B. (1884) 17, 772, 1121 u. 1676; (1885) 18, 1587 u. A. 247, 22. — [2] B. (1887) 20, 2720 u. A. 247, 46.

Behandlung mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat gereinigten Fraction durch Ueberführung in das Platindoppelsalz zu gewinnen. Das Doppelsalz des Methyläthylpyridins verbleibt in der Mutterlauge, während die entsprechenden Salze des gleichfalls vorhandenen Lutidins und eines noch nicht näher untersuchten Collidins vorher sich ausscheiden (Weidel und Pick [1]).

Bildung: Vermuthlich identisch mit dieser Base ist das α-Methyl-γ-Aethylpyridin, das Schultz [2]) nach der Methode von Ladenburg durch Erhitzen von α-Picolin mit Jodäthyl erhielt neben der α-α'-Base, von welcher es durch fractionirte Destillation getrennt werden kann. Allerdings aber bestehen noch Abweichungen in den Angaben über die Eigenschaften und die Salze dieser Base.

Eigenschaften des α-γ-Methyläthylpyridins (Weidel und Pick). Stark lichtbrechende Flüssigkeit. In Wasser wenig löslich. Siedepunkt 178,7°. Spec. Gew. = 0,9286 bei 16,8°. Siedepunkt 169 bis 174° (Schultz).

Giebt oxydirt Lutidinsäure oder α-γ-Pyridindicarbonsäure.

Alle Salze, auch die Doppelsalze, z. B. das Platinchloriddoppelsalz, dieser Base sind hygroskopische, nicht krystallisirbare Körper.

Dagegen erhielt Schultz (a. a. O.) das Platinchloriddoppelsalz in rothgelben, tafelförmigen Krystallen, Schmelzpunkt 190°, und das Golddoppelsalz in gelben Nadeln, Schmelzpunkt 90°.

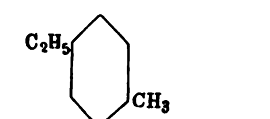
Es ist noch nicht aufgeklärt, ob die Unterschiede in den Angaben über diese Salze durch eine Unreinheit der einen oder der anderen Base bedingt waren.

9. Wahrscheinlich isomer mit diesem α-Methyl-γ-Aethylpyridin ist ein Collidin (β-Methyl-γ-Aethylpyridin?), das von Oechsner de Coninck [3]) bei der Destillation von Cinchonin mit Kalihydrat neben anderen Pyridinbasen erhalten wurde und von ihm β-Collidin benannt wurde. Siedepunkt 195°. Spec. Gew. 0,9656 bei 0°.

Giebt oxydirt Cinchomeronsäure, d. h. β-γ-Pyridindicarbonsäure.

Das Platinchloriddoppelsalz ist ein orangerothes Pulver.

10. α-Methyl-β'-Aethylpyridin. Aldehydin, Aldehydcollidin:



Vorkommen: Wahrscheinlich auch im Thieröl; an Essigsäure gebunden im Vorlauf des Fuselöls vom Rohspiritus (Krämer, Pinner [4]).

[1]) M. 5, 656. — [2]) B. (1887) 20, 2725 u. A. 247, 46. — [3]) C. R. 91, 296; Bull. soc. chim. 34, 210; B. (1880) 13, 1997 u. B. (1884) 17, R. 439. — [4]) B. (1870) 3, 77.

Bildungsweisen: 1) Bei der Destillation von Cinchonin[1]) und von Brucin[2]) mit Aetzkali (Williams, Oechsner de Coninck).

2) Bei der trockenen Destillation von Trigensäure [Liebig und Wöhler[3]), Herzig[4])]. (Diese Säure von der Formel $C_4H_7N_3O_2$ erleidet dabei einen tiefgehenden Zerfall; der Verlauf der Reaction ist nicht aufgeklärt.)

3) Beim Erhitzen von Aethylidenchlorid mit alkoholischem Ammoniak auf 160° [Krämer[5]), Dürkopf[6])]:

$$4\,C_2H_4Cl_2 + NH_3 = C_8H_{11}N + 8\,HCl.$$

Ebenso aus Aethylidenbromid (Tawildarow[7]); auch aus Aethylidenchlorid und Aethylamin oder Amylamin oder Acetamid (A. W. Hofmann[8]).

4) Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Aldehydammoniak auf 120° (A. Baeyer und Ador[9]):

$$4\,C_2H_4O.NH_3 = C_8H_{11}N + 4\,H_2O + 3\,NH_3.$$

Auch bei der Destillation von Aldehydammoniak mit Harnstoff und Ammoniumacetat (Baeyer und Ador). In beiden Fällen entstehen daneben noch ein zweites Collidin, Picolin und Lutidin (Vohl[10]).

Nach Dürkopf und Schlaugk[11]) kann man sich die Baeyer-Ador'sche Synthese folgendermaassen verlaufend denken.

a) Zunächst bildet sich aus 2 Mol. Aldehyd Crotonaldehyd:

$$CH_3.CHO + CH_3.CHO = CH_3.CH{:}CH.CHO + H_2O.$$

b) Sodann treten 1 Mol. Aldehyd und 1 Mol. Aldehydammoniak unter Wasseraustritt zusammen:

$$CH.O.CH_3 + CH.O.CH_3 + NH_3 = CHOH.NH_2.CH{:}\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle CH_3}{C}} + H_2O.$$

c) Endlich treten diese neugebildeten Molekeln in Reaction mit einander; unter Wasseraustritt und gleichzeitiger Umlagerung eines Wasserstoffatomes erfolgt die Schliessung des Ringes und die Bildung des α-Methyl-β'-Aethylpyridins:

```
       CH|O|
      /                            CH
    CH    CH:CH.CH3              /    \\
    ||    |                    HC      C.CH2.CH3
CH3.CH    CH|OH|      =        ||      |            + 2 H2O.
      \  /                 CH3.C       CH
      N|H||H                    \    //
                                   N
```

1) Jahresb. 1855, S. 550; C. R. 91, 296; Bull. soc. chim. 34, 210 u. B. (1880) 13, 1996. — 2) C. R. 95, 298 u. B. (1882) 15, 2378; Bull. soc. chim. 42, 100 u. B. (1884) 17, R. 439. — 3) A. 59, 296. — 4) M. 2, 403. — 5) B. (1870) 3, 262. — 6) B. (1885) 18, 920. — 7) A. 176, 15. — 8) B. (1884) 17, 1905. — 9) A. 155, 294; vergl. hierzu auch Liebig u. Wöhler, A. 61, 1; v. Babo, Jahresb. 1857, S. 387; Heintz u. Wislicenus, Pogg. A. 105, 577; Baeyer, A. Suppl. 5, 94 u. Schiff, A. Suppl. 6, 19. — 10) Jahresb. 1870, S. 807. — 11) B. (1888) 21, 296.

Ebenso wird das Aldehydcollidin erhalten beim Erhitzen von Paraldehyd, Acetamid und Phosphorsäureanhydrid auf 160°, analog der Bildung des β-Picolins aus Glycerin und Acetamid (Hesekiel[1]), oder am besten beim Erhitzen von Aldehydammoniak und Aldehyd (Dürkopf[2]), und ferner beim Erhitzen von Paraldehyd mit concentrirter Salmiaklösung auf höhere Temperatur (Plöchl[3]).

5) Ferner entsteht Aldehydcollidin beim Erhitzen von Salmiak mit Glycol auf 180 bis 190° (A. W. Hofmann[4]):

$$4\,C_2H_6O_2 + NH_4Cl = C_8H_{11}N.HCl + 8\,H_2O.$$

6) Bei der Destillation von Aldolammoniak (Wurtz[5]).

Darstellung des Aldehydins. 1) Nach Ador und Baeyer durch Erhitzen von Aldehydammoniak mit dem doppelten Volumen absoluten Alkohols 12 Stunden auf 120 bis 130°, oder 2) aus Aethylidenchlorid (aus Paraldehyd) durch Erhitzen mit überschüssigem gesättigtem Ammoniak in geschlossenen Röhren auf 160°. Das entstandene Collidin kann durch Abheben von der ammoniakalischen Lösung getrennt und nach dem Trocknen mit Aetzkali durch Fractioniren gereinigt werden (Krämer, Dürkopf). 3) Nach Dürkopf (a. a. O.) erhitzt man am besten Aldehydammoniak und Aldehyd mit einander.

Eigenschaften des α-Methyl-β'-Aethylpyridins (Dürkopf). Flüssigkeit. Siedepunkt 176°. Spec. Gew. = 0,9389, bezogen auf Wasser von + 4° (Dürkopf); Spec. Gew. = 0,9395 (Wurtz).

Giebt oxydirt zunächst α'-Methylnicotinsäure[6]):

$$C_5H_3NCH_3.COOH\ (CH_3 \text{ in } \alpha',\ COOH \text{ in } \beta);$$

dann Isocinchomeronsäure; d. h. α-β'- (= α'-β-) Pyridindicarbonsäure, $C_5H_3N(COOH)_2$ (Dürkopf[7]).

Die Salze des Collidins sind alle leicht löslich.

Collidinplatinchlorid, $(C_5H_3NCH_3.C_2H_5.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe Nadeln oder Prismen. Im Gegensatz zu den Platindoppelsalzen des Pyridins, Picolins und Lutidins wird dieses Salz bei zweitägigem Erhitzen der wässerigen Lösung nicht verändert[8]).

Collidingoldchlorid, $(C_5H_3NCH_3C_2H_5.HCl).AuCl_3$. Gelbe, längliche Blätter. Schmelzpunkt 69 bis 71° (Herzig[9]).

Collidinperjodid, $C_8H_{12}NJ_3$ (Ladenburg[10]). Beim Erhitzen von Collidin mit rauchender Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor entstehend. Braunblaue Prismen.

Pikrinsaures Collidin[9]). Regelmässige, viereckige Tafeln.

Collidinäthyljodid, $C_8H_{11}N.C_2H_5J$ (Baeyer und Ador). Rhombische Tafeln.

Platinchloriddoppelsalz, $(C_8H_{11}NC_2H_5Cl)_2PtCl_4$. Nadeln oder Prismen.

---

[1]) B. (1885) 18, 3095. — [2]) B. (1887) 20, 444 u. A. 247, 41 f. — [3]) B. (1887) 20, 722. — [4]) B. (1884) 17, 1905. — [5]) Bull. soc. chim. 31, 433 u. B. (1879) 12, 1710. — [6]) Vergl. Wischnegradsky, B. (1879) 12, 1506; siehe auch die folgende Note. — [7]) B. (1885) 18, 928 u. 3432; (1887) 20, 1660 u. (1888) 21, 294. — [8]) A. 155, 303. — [9]) M. 2, 404. — [10]) B. (1881) 14, 232.

Aethylaldehydinoxydhydrat, $C_8H_{11}N.C_2H_5.OH$. Farblose, stark alkalische Flüssigkeit, unter der Luftpumpe zum Syrup eintrocknend.

Oxyäthylaldehydin, $C_8H_{11}N.OH.CH_2.CH_2Cl$, aus Aldehydin und Aethylenchlorhydrin (Wurtz[1]). Stark basisch.

Platinchloriddoppelsalz, $(C_8H_{11}N.C_2H_5OCl)_2PtCl_4$. Orangerothe Krystalle.

11. Ein noch nicht näher untersuchtes Collidin wurde von Weidel und Pick[2]) neben dem α-γ-Methyläthylpyridin, aus dem Thieröl, aber nur in geringer Menge, gewonnen. Siedepunkt 173,8°. Das Platinchloriddoppelsalz krystallisirt wenig gut.

12. α-γ-α'-Trimethylpyridin, $C_5H_2N(CH_3)_3$. Vorkommen: Im Steinkohlentheer (Mohler[3]). Bildung: Bei der Destillation collidindicarbonsauren Kaliums mit Kalk (Hantzsch[4]):

$$C_5(CH_3)_3N(COOH)_2 = C_5(CH_3)_3NH_2 + 2\ CO_2.$$

Ferner durch Condensation von Aceton und Aldehydammoniak (Dürkopf[5]).

Eigenschaften: Flüssigkeit, an der Luft sich bräunend. Siedepunkt 171 bis 172°. Spec. Gew. = 0,917 bei + 15°, in kaltem Wasser leichter löslich als in heissem. Die Salze mit Mineralsäuren sind nicht zerfliesslich an der Luft. Die Zusammensetzung dieses Collidins folgt aus der Synthese der Collidindicarbonsäure. Giebt oxydirt zunächst α-γ-Dimethylpicolinsäure, $C_5H_2N(CH_3)_2COOH$, dann Picolindicarbonsäure, $C_5H_2NCH_3(COOH)_2$ (Altar[6]); endlich α-γ-α'-Pyridintricarbonsäure, $C_5H_2N(COOH)_3$ [(Voigt[7]), vergl. S. 145].

Salzsaures Trimethylpyridin, $C_8H_{11}N.HCl$. Feine Nadeln.

Jodwasserstoffsaures Trimethylpyridin, $C_8H_{11}N.HJ$. Leicht lösliche Prismen, oberhalb 230° sich bräunend.

Trimethylpyridinplatinchlorid, $(C_8H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber krystallinischer Niederschlag.

Trimethylpyridingoldchlorid, $C_8H_{11}N.HCl.AuCl_3$. Lange, rein gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 114 bis 115°.

Trimethylpyridinsulfat. Durchsichtige Prismen. Schmelzpunkt 203°.

Trimethylpyridinnitrat. Sechsseitige Blätter. Schmelzpunkt über 300°.

Trimethylpyridindichromat, $(C_8H_{11}N)_2.H_2Cr_2O_7$. Lange, gelbe Säulen, lichtempfindlich. Zersetzt sich bei 190°.

Trimethylpyridinpikrat. Lange, seideglänzende Nadeln. Schmelzpunkt 155 bis 156°.

13. Paracollidin, $C_8H_{11}N$. Bildung: Entsteht neben Collidin beim Erhitzen von Aldehydammoniak (Baeyer und Ador[8]).

Eigenschaften: Stechend aromatisch riechende Flüssigkeit. Siedepunkt 220 bis 230°. Dem Aldehydcollidin ähnlich, die Salze zeigen aber noch weniger Neigung zu krystallisiren, als die Collidinsalze.

Die Zusammensetzung des Paracollidins ist noch völlig unaufgeklärt, vielleicht ist es ein Polymeres des Aldehydcollidins (Baeyer).

---

[1]) Bull. soc. chim. 37, 194; C. R. 95, 263. — [2]) M. 5, 662. — [3]) B. (1888) 21, 1011. — [4]) A. 215, 32 u. B. (1882) 15, 2914. — [5]) B. (1888) 21, 2713. — [6]) A. 237, 182 u. B. (1887) 20, R. 106. — [7]) A. 228, 29; B. (1885) 18, R. 279. — [8]) A. 155, 305.

4. Die Parvoline.

Die erste Pyridinbase der Formel $C_9H_{13}N$ wurde von Greville Williams[1]) bei der trockenen Destillation bituminöser Schiefer von Dorsetshire entdeckt und Parvolin genannt. Anscheinend die gleiche Base findet sich im Steinkohlentheer (Thenius[2]). Ferner erhielt Oechsner de Coninck[3]) bei der Destillation von Cinchonin mit Kali ein Parvolin, neben Lutidin und Collidin. Im Tabaksrauch wurde ein Parvolin von Vohl und Eulenburg[4]) nachgewiesen. Im Thieröl ist ein Parvolin bisher noch nicht aufgefunden.

Zur synthetischen Darstellung eines Parvolins und zwar eines Diäthylpyridins, ist die Ladenburg'sche Methode wieder anwendbar; auch ist ein Parvolin durch Zerlegung einer Parvolindicarbonsäure erhalten. Ausserdem sind noch einige andere synthetische Bildungsweisen bekannt (siehe unten).

Die Zahl der theoretisch möglichen Pyridinbasen der Formel $C_9H_{13}N$ ist wiederum eine erheblich grössere als diejenige der Collidine. Denn je nachdem 1, 2, 3 oder 4 Wasserstoffatome durch einwerthige Alkylreste vertreten sind, können isomere Butylpyridine, $C_5H_4N.C_4H_9$ (normal-, iso-, secundär- oder tertiärbutylpyridine), Methylnormalpropyl- oder Methylisopropylpyridine, $C_5H_3N(CH_3)(C_3H_7)$, Diäthylpyridine, $C_5H_3N(C_2H_5)_2$, Dimethyläthylpyridine, $C_5H_2N(CH_3)_2C_2H_5$, und endlich Tetramethylpyridine, $C_5HN(CH_3)_4$, entstehen. Von dieser grossen Anzahl theoretisch möglicher Isomeren ist nur eine kleine Anzahl genauer untersucht und bekannt.

1. Parvolin, $C_9H_{13}N$. Vorkommen: Im Steinkohlentheer (Thenius[2]).

Bildungsweise: Bei der trockenen Destillation bituminöser Schiefer von Dorsetshire (Gr. Williams[1]), ferner bei der Zersetzung des Nicotins und daher im Tabaksrauch (Vohl und Eulenburg[4]). Flüssigkeit. Siedepunkt 188°. Spec. Gew. = 0,966 bei 22°.

Dieses Parvolin ist nicht näher untersucht; es ist daher unbekannt, welche Constitution dasselbe besitzt, und ob es überhaupt eine einheitliche Verbindung war.

2. Ein zweites Parvolin wurde von Oechsner de Coninck[3]) bei der Destillation von Cinchonin mit Kali erhalten, neben Lutidin und Collidin. Die nicht ganz rein erhaltene Base siedete bei ca. 220°.

Auch hier ist die Frage der Constitution noch offen.

---

[1]) Chem. Soc. Qu. 7, 97. — [2]) Inaug.-Diss. Göttingen 1861. — [3]) C. R. 91, 296; Bull. soc. chim. 34, 21 u. B. (1880) 13, R. 1996. — [4]) Arch. Pharm. 147, 130 ff.

3. Methylpropylpyridin, $C_5H_3N<\begin{smallmatrix}CH_3\\C_3H_7\end{smallmatrix}$ (α-γ?). Bildung: 1) Beim Erhitzen von Propionaldehydammoniak für sich allein in geschlossenen Röhren auf 230° oder beim Kochen desselben mit verdünnten Säuren, neben anderen Producten (Waage[1]):

$$3\,C_3H_6O + NH_3 = C_9H_{13}N + H_2 + 3\,H_2O.$$

2) Beim Erhitzen von Propionaldehyd, Acetamid und Phosphorsäureanhydrid auf 160 bis 170° (Hesekiel[2]).

Das Acetamid dient hier wieder als Ammoniakquelle, wie bei der Synthese des β-Picolins aus Glycerin und Acetamid (siehe oben).

Eigenschaften (Waage): Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, von intensivem aromatischem Geruch und äusserst bitterem Geschmack. Siedepunkt 198 bis 200°. Färbt Fichtenholz gelb.

Giebt oxydirt eine Pyridindicarbonsäure, wahrscheinlich Lutidinsäure, d. h. α-γ-Pyridindicarbonsäure (Waage).

Parvolinplatinchlorid, $(C_9H_{13}NHCl)_2PtCl_4$. Nadeln. Schmelzpunkt 188°.

Parvolinplatosochlorid, $(C_9H_{13}NCl)_2PtCl_2$. Schwefelgelbes, amorphes Pulver.

Pikrinsaures Parvolin, $C_9H_{13}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$. Gelbe Blättchen. Schmelzpunkt 149°.

4. α-γ-Diäthylpyridin, $C_5H_3N(C_2H_5)_2$. Bildung: Beim Erhitzen von Pyridinäthyliumjodid, $C_5H_5.NC_2H_5J$, neben α- und γ-Aethylpyridin in sehr kleiner Menge (Ladenburg[3]).

Eigenschaften: Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. In Wasser schwer löslich. Siedepunkt 187 bis 188°. Spec. Gew. = 0,9338 bei 0°. Giebt oxydirt Lutidinsäure (α-γ-Pyridindicarbonsäure). Dadurch ist die Stellung der beiden Aethylgruppen nachgewiesen. $(C_9H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Schmelzpunkt 170 bis 171°.

5. α-α'-γ-Dimethyläthylpyridin, $C_5H_2N(CH_3)_2C_2H_5$ (—C_2H_5 in γ). Symmetrisches Parvolin. Bildung: Bei der Destillation von parvolindicarbonsaurem Kalium mit Kalk (Engelmann[4]):

$$C_5(CH_3)_2(C_2H_5)N(COOH)_2 = C_5H_2N(CH_3)_2C_2H_5 + 2\,CO_2.$$

Eigenschaften: Wasserhelles, aromatisch riechendes Oel. Siedepunkt 186°. Spec. Gew. = 0,916 bei 14°. In kaltem Wasser löslicher als in heissem. Die Constitution dieses Parvolins folgt aus der Synthese der Parvolindicarbonsäure. Giebt oxydirt zunächst Methyläthylpyridincarbonsäure $C_5H_2N(CH_3)(C_2H_5)COOH$, dann α-Methyllutidinsäure $C_5H_2N(CH_3)(COOH)_2$ (Altar[5]).

Parvolinplatinchlorid, $(C_9H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Schmelzpunkt 210 bis 211°.

6. Dimethyläthylpyridin, $C_5H_2N(CH_3)_2C_2H_5$ (α-β-β'). Bildung: Beim Erhitzen von Propionaldehydammoniak und Paraldehyd

---

[1]) M. 3, 693; 4, 708 u. B. (1882) 15, R. 2619; B. (1883) 16, R. 2665. — [2]) B. (1885) 18, 3097; vgl. auch Plöchl, B. (1887) 20, 723. — [3]) B. (1885) 18, 2966. — [4]) A. 231, 37 ff. u. B. (1886) 19, Ref. 16. — [5]) A. 237, 190 u. B. (1887) 20, R. 106.

auf 210° (Dürkopf und Schlaugk[1]), neben einem Collidin, von welchem dieses Parvolin durch Ueberführung in das gut krystallisirende Quecksilberdoppelsalz getrennt werden kann.

Eigenschaften: Klare, wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit von mildem, angenehm süsslichem Geruch, in heissem Wasser weniger löslich als in kaltem. Siedepunkt 188°. Spec. Gew. 0,94185 bei 0° und = 0,92894 bei 16° (bezogen auf Wasser von + 4°). Giebt oxydirt eine Methylpyridindicarbonsäure, dann eine Pyridintricarbonsäure, die Carbodinicotinsäure (s. d.) (Dürkopf und Schlaugk[2]).

Platinchloriddoppelsalz, $(C_9H_{13}NHCl)_2PtCl_4$. Spiessförmige, blätterige Nadeln oder tafelförmige, grosse Krystalle. Schmelzpunkt 184°.

Golddoppelsalz. Citronengelbe, zarte Nadeln oder äusserst dünne rhombenförmige Flittern mit lebhaftem Glanz. Schmelzpunkt 86 bis 87°.

Quecksilberchloriddoppelsalz, $C_9H_{13}NHCl \cdot 3\,HgCl_2$. Lange, glänzende, rein weisse spiessige Nadeln oder rhombische Tafeln. Schmelzpunkt 116°.

Pikrinsaures Parvolin. Lebhaft glänzende, rhombische Blättchen. Schmelzpunkt 152°.

5. Von kohlenstoffreicheren Pyridinbasen mit fetten Alkylresten sind nur noch einige wenige bekannt.

1. Normalpropyllutidin, $C_5H_2N(C_3H_7) \cdot (CH_3)_2$ (γ, α, α'). Entsteht beim Erhitzen der Normalpropyllutidindicarbonsäure, $C_5N(C_3H_7)(CH_3)_2(COOH)_2$ (s. d.), mit Kalk (Jaeckle[3]). Flüssigkeit. Siedepunkt 193 bis 196° (bei 718 mm Druck).

2. Isobutyllutidin, $C_5H_2N(C_4H_9)(CH_3)_2$ (γ, α, α'). Bildung: Beim Erhitzen einer synthetisch erhaltenen Isobutyllutidincarbonsäure mit Kalk (Engelmann[4]). Flüssigkeit; angenehm riechend, von bitterem Geschmack. Siedepunkt 210 bis 213°. Spec. Gew. = 0,8961 bei 18°. In kaltem Wasser leichter löslich als in heissem.

3. Normalhexyllutidin, $C_5H_2N(C_6H_{13})(CH_3)_2$. Aus der Hexyllutidindicarbonsäure, $C_5N(C_6H_{13})(CH_3)_2(COOH)_2$, durch Abspaltung von Kohlensäure erhalten (Jaeckle[5]). Flüssigkeit. Siedepunkt 249 bis 251° (bei 718,5 mm Druck).

4. Endlich sind von G. Thenius[6]) aus dem Steinkohlentheer drei hochsiedende Basen isolirt worden, die sich auch in den Schieferölen finden (Gaston le Bon[7]), deren Constitution aber noch ganz unaufgeklärt ist. Die Trennung derselben geschah durch fractionirte Destillation; es dürfte nach den später bei den isomeren Picolinen gemachten Erfahrungen daher auch noch fraglich sein, ob die erhaltenen Basen einheitliche Körper gewesen sind.

1. Coridin, $C_{10}H_{15}N$. Im Steinkohlentheer. Flüssigkeit; von schwachem Geruch, ähnlich frischem Leder (daher der Name, von *corium*, Leder). Siedepunkt 211°. Spec. Gew. 0,974 bei + 22°.

---

[1]) B. (1888) **21**, 832. — [2]) Ibid. 2707. — [3]) A. **246**, 37. — [4]) A. **231**, 65 u. B. (1886) **19**, 18. — [5]) A. **246**, 41. — [6]) Inaug.-Dissertation, Göttingen 1861. — [7]) B. (1880) **13**, 2000.

Coridinplatinchlorid, $(C_{10}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelber Niederschlag. — Das Quecksilberchloriddoppelsalz schmilzt bei 28°.

2. Rubidin, $C_{11}H_{17}N$. Vorkommen: Im Steinkohlentheer.

Flüssigkeit. Siedepunkt 230°. Spec. Gew. = 1,017 bei + 22°. Die meisten Salze röthen sich an der Luft (daher der Name). — $(C_{11}H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$. Röthliches, krystallinisches Pulver. Das Quecksilberchloriddoppelsalz schmilzt bei 32°.

3. Viridin, $C_{12}H_{19}N$. Im Steinkohlentheer. Flüssigkeit; im auffallenden Lichte schwach grünlich (daher Viridin genannt). Siedepunkt 251°. Spec. Gew. = 1,024 bei + 22°. — $(C_{12}H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4$. Grünbrauner, krystallinischer Niederschlag. — Das Quecksilberchloriddoppelsalz schmilzt bei 35°.

Pyridinbasen mit ungesättigter Seitenkette.

1. α-Vinylpyridin, $C_5H_4N.CH:CH_2$. Entsteht beim Hindurchleiten von Aethylen und Pyridin durch glühende Röhren (Ladenburg[1]).

Farblose, süsslich riechende Flüssigkeit. Siedepunkt 160°. Giebt oxydirt Picolinsäure; wird durch Natrium in alkoholischer Lösung zu α-Aethylpiperidin reducirt.

2. α-Allylpyridin und α-Styrylpyridin s. S. 65.

Die Halogenderivate der Pyridinbasen.

Das Verhalten des Pyridins und des Picolins gegen die Halogene wurde zuerst von Anderson[2]) untersucht. Wie diese und spätere Untersuchungen gezeigt haben, findet eine unmittelbare Vertretung von Wasserstoffatomen bei der Einwirkung von Chlor, Brom oder Jod auf die Pyridinbasen bei gewöhnlicher Temperatur im Allgemeinen nicht statt, vielmehr bilden sich zunächst leicht zersetzliche Additionsproducte, und erst bei höherer Temperatur kann der Eintritt z. B. des Broms in den Pyridinkern erfolgen. Dahingegen scheint der Eintritt der Halogene erleichtert zu werden, wenn ein oder mehrere Wasserstoffatome des Pyridins durch andere negative Gruppen bereits ersetzt sind; so entsteht ein Dibrompyridin bei der Einwirkung von Brom auf die siedende wässerige Lösung der Pyridinmonosulfosäure oder bei der Einwirkung von Brom auf pyridindisulfosaures Baryum. Ferner sind einige andere Bildungsweisen von halogensubstituirten Pyridinbasen bekannt, bei denen diese theils auf synthetischem Wege, wie z. B. das β-Chlor oder β-Brom-

---

[1]) B. (1887) 20, 1643. — [2]) Transact. of the Royal Soc. of Edinb. 21, 4, 571 u. A. 105, 340 ff.

pyridin aus dem Pyrrol, oder durch Behandeln von sauerstoffhaltigen Pyridinabkömmlingen mit Fünffachchlorphosphor durch einfache Substitution in bekannter Weise dargestellt werden können. Endlich ist ein Dibrompicolin aus dem Tropidin, einem Umwandlungsproducte des Atropins, erhalten.

Durch den Eintritt der Halogene in die Pyridinbasen wird der basische Charakter der letzteren erheblich abgeschwächt, so zwar, dass die monohalogensubstituirten Basen mit Säuren noch beständige Salze bilden, während die Salze z. B. des Dibrompyridins schon durch Wasser zerlegt werden.

Ferner wird, wie es scheint, die Ersetzbarkeit der in den Pyridinkern eingetretenen Halogenatome beeinflusst sowohl durch die Natur des betreffenden Halogens, wie auch durch die Anzahl der eingeführten Atome und durch ihre Stellung; so gelingt es nicht, das β-Monochlorpyridin zu Pyridin zu reduciren, während dies beim β-Monobrompyridin möglich ist; und während ferner das Trichlorpyridin beim Erhitzen mit Natriumalkoholat nur ein Chloratom gegen Aethoxyl austauscht, werden nicht nur beim γ-Monochlor- und β-Monobrompyridin, sondern auch beim β-β'-Dibrompyridin alle Halogenatome bei der gleichen Reaction durch Aethoxyl ersetzt.

1) Chlorderivate des Pyridins.

1. β-Monochlorpyridin, C_5H_4NCl. Bildet sich beim Erhitzen von Pyrrolkalium (oder einem Gemisch von Pyrrol und Natrium- bezw. Kaliumalkoholat) mit Chloroform oder mit Tetrachlorkohlenstoff, Chloral oder Trichloressigsäureäther [Ciamician und Dennstedt[1]), Ciamician und Silber[2]); vergl. auch S. 46].

Die Gründe, derentwegen nach Ciamician und Silber[3]) die β-Stellung für das Chloratom anzunehmen ist, siehe S. 47.

Stark lichtbrechende Flüssigkeit von durchdringendem, pyridinähnlichem Geruch. Siedepunkt 148° bei einem Druck von 743,5 mm (corr. 148,6°). Stark alkalisch. Das Chlor ist in diesem Chlorpyridin so fest gebunden, dass das letztere unter den verschiedensten Bedingungen nicht durch Jodwasserstoffsäure und ebenso wenig durch Destillation über Zinkstaub oder durch Erhitzen mit der Wasserstoffverbindung des Natriums zu Pyridin reducirt wird. Natriumamalgam in alkalischer oder saurer Lösung, sowie Zink und Salzsäure bilden, ohne das Chlor herauszunehmen, ein Wasserstoffadditionsproduct, $C_5H_{10}NCl$ (siehe unten).

$C_5H_4NCl.HCl$. Farblose, glasglänzende Krystalle; zerfliesslich.

Chlorpyridinplatinchlorid, $(C_5H_4NCl.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ (Ciamician und Dennstedt[4]). Orangerothe Nadeln. Aus concentrirter Lösung in schwach gefärbten Nadeln wasserfrei krystallisirend.

[1]) B. (1881) 14, 1153; (1882) 15, 1179 f. — [2]) B. (1885) 18, 723. — [3]) B. (1887) 21, 191 ff. — [4]) B. (1882) 15, 1174.

Chlorpyridinplatinochlorid, $(C_6H_4NCl.Cl)_2PtCl_4$. Schwefelgelbes Pulver (Ciamician und Dennstedt).

2. γ-Monochlorpyridin, C_5H_4NCl. Entsteht beim Erhitzen von γ-Oxypyridin mit Phosphortrichlorid (Haitinger und Lieben[1]). Wie unten gezeigt wird (siehe S. 93, 94 und 98), ist es nicht sicher festgestellt, ob das γ-Oxypyridin eine Hydroxyl- oder eine Ketongruppe enthält, ob es also wirklich ein Oxypyridin ist oder ein Keton:

C.OH
HC CH
HC CH
N

oder:

CO
HC CH
HC CH
NH

Im letzteren Falle muss man annehmen, dass sich bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid zunächst ein Zwischenproduct bildet, das leicht Salzsäure abspaltet (Haitinger und Lieben):

CCl_2
HC CH
HC CH
NH

CCl
HC CH
HC CH
N

Flüssigkeit von pyridinähnlichem Geruch. Siedepunkt 147 bis 148°. Die wässerige Lösung zeigt keine alkalische Reaction. Giebt mit Brom ein unbeständiges Additionsproduct (weisser Niederschlag); mit einer Lösung von Jod in Jodkalium ein gelbes krystallinisches Perjodid. Wird beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,8 auf 145° in Jodpyridin, und auf 200° damit erhitzt in Pyridin umgewandelt. Zinn und Salzsäure oder Eisen und Essigsäure verändern dieses Chlorpyridin nicht. Beim Erhitzen mit Barytwasser bleibt es gleichfalls unverändert; dagegen wird beim Erhitzen des Chlorpyridins mit Natriummethylat und Methylalkohol Methoxylpyridin, $C_5H_4N(OCH_3)$, gebildet (H. u. L.).

Dieses Chlorpyridin, das seiner Entstehung nach eine γ-Verbindung sein muss, unterscheidet sich von der oben beschriebenen β-Verbindung vor Allem durch die leichtere Beweglichkeit des Chloratoms; aber auch die sonstigen Eigenschaften beider Verbindungen, sowie ihrer Platindoppelsalze (dasjenige der β-Verbindung enthält Krystallwasser, dasjenige der γ-Verbindung aber krystallisirt wasserfrei) weichen — abgesehen von dem Siedepunkte — von einander ab (vergl. jedoch Fittig, Org. Chem., 11. Aufl., S. 980).

$(C_5H_4NCl.HCl)_2PtCl_4$. Gelblichrothe, monokline Krystalle.

3. Dichlorpyridin, $C_5H_3NCl_2$. Pyridindisulfosäure, $C_5H_3N(SO_3H)_2$ (siehe diese), wird beim Erhitzen ihres Baryumsalzes mit Phosphorpenta-

[1]) B. (1885) 18, 930; M. 6, 305 u. B. (1885) 18, R. 382.

chlorid in Di- und Trichlorpyridin umgewandelt. Die Trennung beider Verbindungen gründet sich auf die Löslichkeit des Dichlorpyridins in Wasser und Säuren, von welchen Lösungsmitteln das Trichlorpyridin nicht angegriffen wird (W. Königs und Geigy [1]).

Atlasglänzende Blätter. Schmelzpunkt 66 bis 67°. Schwach basisch; nicht unerheblich löslich in Wasser, leicht löslich in Salzsäure. Die Stellung der beiden Chloratome ist noch unbekannt (vgl. S. 91 u. 101 f.).

Dichlorpyridinplatinchlorid, $(C_5H_3NCl_2 . HCl)_2 . PtCl_4 + 2 H_2O$. Gelbe Nädelchen.

Dichlorpyridinquecksilberchlorid. Feine Nadeln. Schmelzpunkt 183°.

Nach Keiser [2]) entsteht beim Einleiten von trockenem Chlor in wasserfreies Pyridin neben einem Chloradditionsproducte des Pyridins von der Formel C_5H_5NCl (?) ein weisser krystallinischer Körper, vermuthlich salzsaures Dichlorpyridin, das noch nicht näher untersucht ist.

4. Trichlorpyridin, $C_5H_2NCl_3$. Seine Bildung siehe beim Dichlorpyridin. Lange, flache Nadeln. Schmelzpunkt 49 bis 50°. Noch weniger basisch als das Dichlorpyridin; kaum löslich in Wasser und Säuren. Beim Erhitzen des Trichlorpyridins mit Natriumäthylalkoholat wird ein Chloratom herausgenommen und durch Aethoxyl ersetzt; es bildet sich Dichloroxäthylpyridin, $C_5H_2NCl_2(OC_2H_5)$ (W. Königs und Geigy; vgl. S. 97). Die Stellung der Chloratome ist unbekannt.

Trichlorpyridinquecksilberchlorid. Krystalle. Schmelzpunkt 209° unter Zersetzung.

2) Bromderivate des Pyridins.

1. β-Monobrompyridin, $C_5H_4N.Br$. Bei der Einwirkung von Bromwasser auf eine wässerige Lösung von Pyridin entsteht ein röthlicher, sehr wenig beständiger Niederschlag, aus welchem Säuren und Basen Pyridin wieder frei machen (Anderson [3]). Durch Einwirkung von Chloroform wird diese Verbindung zersetzt und in einen in rothen Blättern krystallisirenden, bei 126° schmelzenden Körper von der Zusammensetzung $(C_5H_5NBr_2)_2.HBr$ umgewandelt (Grimaux [4]). Ebenso wenig tritt eine Substitution der Wasserstoffatome durch Brom ein, wenn man trockenes Pyridin mit trockenem Bromdampf zusammenbringt (Anderson). Ferner bildet sich ein Additionsproduct, wahrscheinlich von der Formel $C_5H_5NBr_2$ (orangegelber, krystallinischer Körper) bei der Einwirkung von Brom auf eine Lösung von salzsaurem Pyridin (A. W. Hofmann [5]). Wird diese Verbindung aber auf 200° im geschlossenen Rohr erhitzt, so

[1]) B. (1884) 17, 593 f. u. ibid. 1832. — [2]) Amer. Chem. Journ. 8, 308 ff. u. B. (1887) 20, R. 104. — [3]) Transact. of the Royal Soc. of Edinb. 21, 4, 571 u. A. 105, 341. — [4]) C. R. 95, 85; B. (1882) 15, 2255 u. 2372. — [5]) B. (1879) 12, 988; vgl. auch Danesi, Atti d. Accad. d. Lincei 6, 142 u. B. (1882) 15, (R.) 943.

tritt das Brom in den Pyridinrest ein und es bilden sich neben einander Mono- und Dibrompyridin. Die Trennung beider Verbindungen von einander gründet sich darauf, dass das Dibrompyridin nur noch sehr schwach basische Eigenschaften besitzt und aus saurer Lösung durch Destillation mit Wasserdampf übergetrieben werden kann, während das Monobrompyridin in der sauren Lösung verbleibt und erst auf Zusatz von Alkali ausgeschieden wird (A. W. Hofmann, Ciamician und Silber [1]). Ferner bildet sich das Monobrompyridin bei der Einwirkung von Brom auf Acetylpiperidin, neben Pyridin und Dibrompyridin (A. W. Hofmann [2]). Endlich erhielten Ciamician und Dennstedt [3]) Monobrompyridin bei der Einwirkung von Bromoform auf Pyrrolkalium, entsprechend der Bildung des Chlorpyridins aus Chloroform und Pyrrolkalium (siehe oben); ebenso auch aus Bromoform, Pyrrol und Natrium- oder Kaliumalkoholat (Ciamician und Silber).

Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von chinolinähnlichem Geruch; Siedepunkt 173° (A. W. Hofmann); 174° bei 758 mm Druck (Ciamician und Silber); spec. Gew. 1,632 bei 10° (A. W. Hofmann); 1,645 bei 0°, verglichen mit Wasser von + 4° (Ciamician und Dennstedt). Bildet mit Säuren gut charakterisirte Salze. Für das Bromatom in diesem Monobrompyridin ist aus den gleichen Gründen wie für das Chloratom in dem Chlorpyridin die β-Stellung anzunehmen. Dies wird unmittelbar aber auch dadurch bewiesen, dass das Monobrompyridin nach Versuchen von Weidel und Blau [4]) beim Erhitzen mit alkoholischem Kali zunächst in ein Aethoxylpyridin, $C_5H_4N(OC_2H_5)$, umgewandelt wird, das beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure β-Oxypyridin, $C_5H_4N.OH$, bildet.

Das Monobrompyridin giebt bei weiterer Einwirkung von Brom Dibrompyridin; wird von Zink und Salzsäure leicht in Pyridin umgewandelt (Ciamician und Dennstedt, Ciamician und Silber).

Salzsaures Monobrompyridin. Farblose, zerfliessliche Nadeln.

Monobrompyridinplatinchlorid, $(C_5H_4NBr.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe, monokline Krystalle. Fällt auf Zusatz von Platinchlorid zur Lösung des salzsauren Brompyridins zunächst wasserfrei aus, nimmt aber nach einigem Stehen in der Mutterlauge Krystallwasser auf (Ciamician und Dennstedt). Isomorph mit dem Platindoppelsalz des Chlorpyridins.

Monobrompyridinplatinochlorür, $(C_5H_4NBr.Cl)_2PtCl_2$. Gelbes Pulver (A. W. Hofmann, Ciamician und Dennstedt).

Monobrompyridingoldchlorid, $C_5H_4NBr.HCl.AuCl_3$. Blättchen.

2. β-β'-Dibrompyridin, $C_5H_3NBr_2$. Das Dibrompyridin entsteht bei der Einwirkung von Brom auf salzsaures Pyridin bei höherer Temperatur (200°) neben Monobrompyridin (siehe dieses) [A. W. Hofmann [5]), Ciamician und Silber [6])], und bei weiterer Einwirkung von Brom auf Monobrompyridin (Ciamician, Dennstedt, Danesi [7]). Auch

---

[1]) B. (1885) 18, 721. — [2]) B. (1883) 16, 587 ff. — [3]) B. (1882) 15, 1172. — [4]) M. 6, 664. — [5]) B. (1879) 12, 988. — [6]) B. (1885) 18, 721. — [7]) B. (1882) 15, 1178.

bei der Einwirkung von Brom auf salzsaures Piperidin (Schotten[1]) oder auf Acetylpiperidin (A. W. Hofmann[2]) und beim Erhitzen des Piperyläthylurethans mit Brom (Schotten[3]) wird Dibrompyridin erhalten. Ferner entsteht dasselbe aus Dibromapophyllin, $C_{14}H_{10}Br_4N_2O_4$ (s. S. 369), beim Erhitzen mit Salzsäure (v. Gerichten[4]) und bei der Einwirkung von Brom auf Tropidinbromhydrat, $C_8H_{13}N.HBr$ (s. S. 176), neben Methyldibrompyridin (Ladenburg[5]). Endlich aus der β-β'-Dibrompyridintricarbonsäure, $C_5NBr_2(COOH)_3$, beim Erhitzen (Pfeiffer[6]).

In blendendweissen, langen Bändern oder breiten, flachen Prismen krystallisirend. Schmelzpunkt 112°. Sublimirbar. Siedepunkt 222° (A. W. Hofmann). Von eigenthümlichem, nicht unangenehmem Geruch. Schwach basisch; wird aus seiner Lösung in concentrirter Salzsäure durch Wasser gefällt. Wird durch wässerige Alkalien oder Oxydationsmittel nicht verändert (A. W. Hofmann). Wandelt sich beim Erhitzen mit alkoholischem Kali oder mit Natriumäthylat in den Mono- und Diäthyläther eines Dioxypyridins um. Da hierbei aber nur ein Monoäthyläther entsteht, und ferner, wie oben erwähnt, das Monobrompyridin das Bromatom in der β-Stellung enthält, so ist es wahrscheinlich, dass bei der weiteren Bromirung des Monobrompyridins auch das zweite Bromatom in die β- (bezw. β'-) Stellung eingetreten ist. Denn es wäre, falls das eine Bromatom in der α- oder γ-Stellung sich befände, die Entstehung von zwei Monoäthyläthern zu erwarten (Weidel u. Blau[7]). Diese Annahme wird bestätigt durch die Bildung des Dibrompyridins aus der Dibrompyridintricarbonsäure (s. d.).

Dibrompyridinplatinchlorid, $(C_5H_3NBr_2.HCl)_2.PtCl_4$. Rhombische Tafeln oder büschelförmige Aggregate (A. W. Hofmann).

Methyldibrompyridylammoniumchlorid, $C_5H_3NBr_2.CH_3Cl$. Entsteht neben dem Dibrompyridin beim Erhitzen von Dibromapophyllin mit Salzsäure (v. Gerichten). Farblose Blätter. Giebt mit Silberoxyd das stark basische, leicht zersetzliche Methyldibrompyridylammoniumhydroxyd.

$(C_5H_3Br_2N.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Orangerothe, glänzende Blättchen.

Dibrompyridinbetaïn, $C_7H_5Br_2NO_2 = C_5H_3Br_2N{<}{}^{CH_2}_{O}{>}CO$.

Salzsaures Dibrompyridinbetaïn entsteht beim Erhitzen von Dibrompyridin mit Chloressigsäure auf 100° (v. Gerichten[8]).

Das salzsaure Dibrompyridinbetaïn krystallisirt in Nadeln, die sich bei 184° zu zersetzen beginnen und bei 193° zu einer schwarzen Flüssigkeit schmelzen. Die wässerige Lösung des Salzes verliert beim Eindampfen Salzsäure; beim Kochen mit Natronlauge tritt Zersetzung des Dibrompyridinbetaïns unter Freiwerden von Dibrompyridin ein.

$(C_7H_5Br_2NO_2.HCl)_2PtCl_4$. Grosse, braun gefärbte, glänzende Prismen.

3. α'-β-(?)Dibrompyridin, $C_5H_3NBr_2$. Dieses Dibrompyridin wird erhalten bei der Einwirkung von Brom auf die siedende wässerige

[1]) B. (1882) 15, 427. — [2]) B. (1883) 16, 587 ff. — [3]) Ibid. 649. — [4]) A. 210, 79 ff. u. B. (1881) 14, 2834. — [5]) A. 217, 148 u. B. (1882) 15, 1141. — [6]) B. (1887) 20, 1349. — [7]) M. 6, 651. — [8]) B. (1882) 15, 1253.

Lösung der Pyridinmonosulfosäure (O. Fischer und Riemerschmid [1]) und, wenn auch schwieriger, bei der Einwirkung von Brom auf pyridindisulfosaures Baryum, unter gleichzeitiger Ausscheidung der Sulfogruppen (W. Königs und Geigy [2]).

Schöne Nadeln; schon bei 80° sublimirbar; Schmelzpunkt 164 bis 165°. Sehr beständig.

Da in der Pyridinmonosulfosäure die Sulfogruppe in der β-Stellung sich befindet, so ist anzunehmen, dass bei der Bildung dieses Dibrompyridins auch das eine Bromatom an diese Stelle getreten ist. Das zweite Bromatom kann nicht in der β'-Stellung sich befinden, da für das oben beschriebene, von A. W. Hofmann zuerst erhaltene Dibrompyridin die β-β'-Stellung für beide Bromatome wahrscheinlich gemacht ist; und da es ferner nach Analogie des Verhaltens der Benzolderivate nicht anzunehmen ist, dass das zweite Bromatom hier in die Orthostellung zu dem ersten Bromatom tritt, so bleibt für das zuletzt eintretende Bromatom nur die α'-Stellung übrig.

α'-β-Dibrompyridinplatinchlorid, $(C_5H_3NBr_2HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Grosse, rothgelbe Nadeln (O. F. und R.).

3) Jodderivate des Pyridins.

γ-Monojodpyridin, $C_5H_4N.J$. Das γ-Monochlorpyridin wird beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,8 auf 145° in Jodpyridin übergeführt (Haitinger und Lieben [3]). Weisse krystallinische Körner von schwachem, dem Chlorpyridin ähnlichem Geruch. Unter Zersetzung gegen 100° schmelzend.

Jodpyridinplatinchlorid, $(C_5H_4NJ.HCl)_2.PtCl_4$. Schwer löslicher gelber Niederschlag.

Halogenderivate der homologen Pyridinbasen.

Von den Homologen des Pyridins ist der Theorie nach eine sehr grosse Anzahl von Halogenderivaten vorauszusehen, und können hier Isomerien dadurch bedingt werden, dass die Halogene in den Kern oder in die Seitenketten, oder beides zugleich, eintreten. Indessen ist nur eine sehr kleine Anzahl dieser Verbindungen bekannt.

Die Einwirkung des Chlors auf das Picolin des Thieröles wurde zuerst von Anderson [4]) untersucht. Auch hier findet eine glatte Substitution nicht statt, und es bildet sich wie beim Pyridin ein leicht zersetzlicher Körper (blendendweisses, amorphes Pulver), welchen Anderson als ein Trichlorpicolinchlorhydrat von der Formel $C_6H_4Cl_3N.HCl$ ansieht. Nach Ramsay [5]) kommt dieser Verbindung, die durch Zinn und Salzsäure zu Picolin reducirt wird, indessen die Formel $C_6H_6N(OCl)_3.HCl$ zu.

---

[1]) B. (1883) 16, 1184. — [2]) B. (1884) 17, 593. — [3]) M. 6, 319. — [4]) Transact. of the Royal Soc. of Edinb. 21, 4, 571 u. A. 105, 343. — [5]) Jahresb. 1876, S. 781.

1. **Monochlor-α-Picolin**, $C_5H_3ClNCH_3$. Das erste reine Monochlorpicolin wurde von Ost[1]) erhalten durch Reduction von Penta- und Hexachlor-α-Picolin mit Natriumamalgam oder Jodwasserstoffsäure.

Farblose, intensiv pyridinähnlich riechende Flüssigkeit. In der Kälte zu farblosen, bei 21° schmelzenden Prismen erstarrend. Siedepunkt 164 bis 165°. Spec. Gew. 1,146 bei 20°. Alkalisch reagirend. Die Salze werden durch Kochen mit Wasser allmälig zersetzt. Durch anhaltendes Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure wird das Chlor herausgenommen, aber gleichzeitig Wasserstoff angelagert. Die Stellung des Chloratoms ist unbekannt; der grossen Beständigkeit wegen ist nur anzunehmen, dass dieses Chlorpicolin das Chlor im Pyridinkern enthält.

Salzsaures Monochlor-α-Picolin, $C_5H_3ClNCH_3 . HCl$. Schiefwinklige Prismen.

Monochlor-α-Picolinplatinchlorid, $(C_5H_3ClNCH_3HCl)_2PtCl_4$. Nadeln.

Chlorjod-α-Picolin, C_6H_5NClJ. Das Monochlor-α-Picolin von Ost wandelt sich beim Behandeln mit Jod und Natronlauge in Chlorjodpicolin um (Ost). Farblose, rhombische Prismen. Schmelzpunkt 111°. Basisch.

Platinchloriddoppelsalz. Blättchen.

2. **Monochlorpicolin**, C_6H_6NCl. Wie beim Erhitzen von Pyrrolkalium mit Chloroform Chlorpyridin entsteht (siehe oben), so bildet sich beim Erhitzen von Homopyrrol- (Methylpyrrol-) kalium mit Chloroform Monochlorpicolin (Ciamician und Dennstedt[2]).

Wahrscheinlich enthält, da das hierzu verwandte Homopyrrol des Thieröles ein Gemisch zweier Isomeren war, auch das erhaltene Product zwei isomere, bisher nicht von einander getrennte Monochlorpicoline.

Farblose Flüssigkeit. Siedepunkt 160 bis 170°. Stark alkalisch. Die Salze werden beim Kochen mit Wasser theilweise zersetzt. Ueber die Stellung der Chloratome in den Monochlorpicolinen dieses Gemisches ist nichts bekannt; der Siedepunkt weist aber darauf hin, dass in dem Gemisch vielleicht eine mit dem Ost'schen Monochlorpicolin identische Base vorliegt.

$(C_6H_6NCl . HCl)_2PtCl_4$. Orangerothe Krystalle.

3. Nicht näher untersuchte gechlorte Picoline sind ferner von Seyfferth[3]) beim Erhitzen von Picolinsäure mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid erhalten worden. Da dieselben beim Kochen mit concentrirter Schwefelsäure in gechlorte Picolinsäuren übergehen, und aus deren Gemisch eine Monochlorpicolinsäure gewonnen wurde, so muss in dem ursprünglichen Umsetzungsproducte auch ein im Pyridinkern nur einfach gechlortes Chlorpicolin enthalten sein.

4. **Pentachlor-α-Picolin**, $C_5H_2Cl_2NCCl_3$. Bildet sich neben Hexachlorpicolin beim Erhitzen von Komenaminsäure, $C_5H_2(OH)_2N(COOH)$, mit Phosphorpentachlorid (Ost[4]). Wird beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure zu Monochlorpicolin reducirt.

---

[1]) J. pr. Ch. (N. F.) 27, 257 ff. u. B. (1883) 16, R. 1374. — [2]) B. (1881) 14, 1162. — [3]) J. pr. Ch. (N. F.) 34, 241 ff. u. B. (1886) 19, 706. — [4]) J. pr. Ch. (N. F.) 27, 257 u. B. (1883) 16, 1374.

Seiner Entstehung aus Komenaminsäure entsprechend muss das Pentachlorpicolin die Zusammensetzung $C_5H_2Cl_2N.CCl_3$ besitzen. Damit steht im Einklange, dass sich beim Erhitzen des Pentachlorpicolins mit Schwefelsäure Dichlorpicolinsäure, $C_5H_2Cl_2NCOOH$, bildet. Die Stellung der beiden in den Pyridinrest eingetretenen Chloratome ist unbekannt.

5. Hexachlor-α-Picolin, $C_5HCl_3N.CCl_3$. Aus Komenaminsäure beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid neben Pentachlorpicolin (Ost).

Farblose, schiefwinklige Prismen oder Blättchen. Schmelzpunkt 60°. Wird durch Kochen mit Wasser oder Alkalien nicht verändert. Durch Jodwasserstoffsäure wird das Hexachlorpicolin bei höherer Temperatur zu Monochlorpicolin reducirt.

6. Dibrompicolin, $C_6H_5Br_2N$. Bromwasserstoffsaures Tropidin, $C_8H_{13}N.HBr$, wird beim Erhitzen mit Brom in Dibrommethylpyridin, Dibrompyridin und Aethylenbromid umgewandelt (Ladenburg[1]) (s. S. 176).

Farblose Nadeln von eigenthümlichem Geruch. Sublimirbar. Schmelzpunkt 108°. Dem Dibrompyridin sehr ähnlich. Schwach basisch; wird durch Wasser aus der Lösung in concentrirter Salzsäure wieder gefällt.

7. γ-Chlorlutidin, $C_5H_2ClN(CH_3)_2$ (γ-Chlor-α-α'-Dimethylpyridin). Entsteht beim Erhitzen von Lutidon, $C_5H_2(CH_3)_2O.NH$ (s. S. 111), mit Chlorphosphor (Conrad und Epstein[2]). Farbloses Oel. Siedepunkt 178°.

Beim Erhitzen des Chlorlutidins mit Natriumäthylat entsteht Aethoxylutidin (Oel, Siedepunkt 217°); beim Erhitzen mit Anilin: Phenylamidolutidin, $C_5H_2N(CH_3)_2.NHC_6H_5$. Weisse, krystallinische Masse. Schmelzpunkt 150°; Siedepunkt 335 bis 338°. Stark basisch. Die Lösung der Base in concentrirter Schwefelsäure wird durch Salpetersäure blutroth gefärbt, beim Verdünnen der Lösung verschwindet die Färbung wieder (Conrad und Epstein).

8. Trichlorlutidin, $C_7H_6Cl_3N$. Entsteht nach Williams[3]) bei der Einwirkung von Chlor auf Lutidin bei Gegenwart von Jod.

9. Dibromlutidin, $C_5HNBr_2(CH_3)_2$ (β : β' : α : α'). Entsteht bei der Einwirkung von Brom auf Lutidindicarbonsäure (s. S. 153) (Pfeiffer[4]). Krystallinisch. Schmelzpunkt 65°.

10. (Symmetr.) Dibromcollidin, $C_5NBr_2(CH_3)_3$. Wird erhalten durch Einwirkung von Brom auf collidindicarbonsaures Kalium, $C_5N.(CH_3)_3(COOK)_2$, unter Abspaltung von Kohlensäure (Pfeiffer[5]). Krystallinisch. Schmelzpunkt 81°.

Sulfosäuren der Pyridinbasen.

Die Einführung der Sulfogruppe in das Pyridin durch unmittelbare Substitution gelingt im Gegensatze zu dem Verhalten der Benzolderivate

[1]) B. (1882) 15, 1029. — [2]) B. (1887) 20, 164. — [3]) Chem. News 44, 307. — [4]) B. (1887) 20, 1350. — [5]) Ibid. 1345.

nur schwierig und erst bei sehr hoher Temperatur. Die wenigen bisher bekannt gewordenen Pyridinsulfosäuren gleichen in ihrem Verhalten aber ganz den aromatischen Sulfonsäuren. Sie sind in Wasser leicht lösliche Körper, welche gleichfalls leicht lösliche Salze bilden und beim Schmelzen mit Aetzkali, entsprechend der Bildung der Phenole aus den Benzolsulfosäuren, in Oxypyridine übergeführt werden. Bei der Destillation des pyridinmonosulfosauren Natrons mit Cyankalium wird ferner die Sulfogruppe durch Cyan ersetzt. Hervorzuheben ist endlich die Leichtigkeit, mit welcher die Sulfogruppen in den Pyridinsulfonsäuren durch Chlor oder Brom ersetzt werden, ähnlich wie dies auch von Kelbe [1]) bei Sulfosäuren der Benzolreihe beobachtet worden ist.

1. β-Pyridinsulfosäure, $C_5H_4N.SO_2OH$. Pyridin wird selbst von rauchender Schwefelsäure nur schwierig angegriffen; erst bei längerem Erhitzen des Pyridins mit Schwefelsäure auf hohe Temperatur bildet sich Pyridinmonosulfosäure [O. Fischer [2]), O. Fischer und C. Riemerschmid [3]), O. Fischer und Renouf [4])]. Entsteht auch beim Erhitzen des Piperidins mit Schwefelsäure neben Pyridin und Pyridindisulfosäure [W. Königs [5]), W. Königs und Geigy [6])].

Schwach gelb gefärbte Nadeln. Erst bei hoher Temperatur schmelzend; durch noch stärkeres Erhitzen unter Verkohlung in schweflige Säure und Pyridin zerfallend. Das pyridinsulfosaure Natron giebt bei der Destillation mit Cyankali Cyanpyridin (s. d.) und dieses wird durch Salzsäure in Nicotinsäure oder β-Pyridinmonocarbonsäure umgewandelt. Hierdurch wird die β-Stellung für die Sulfogruppe bewiesen (O. Fischer). Beim Schmelzen der β-Pyridinsulfosäure mit Aetzkali entsteht β-Oxypyridin (Fischer und Renouf). Durch Einwirkung von Brom auf die siedende wässerige Lösung der Pyridinmonosulfosäure wird ein Dibrompyridin [α'-β(?)] gebildet (Fischer u. Riemerschmid). Beim Kochen der Pyridinsulfosäure mit Zinn und Salzsäure entsteht, wie es scheint, Piperidin (Fischer u. Riemerschmid).

(NH_4).A. Weisse Spiesse. — Na.A. Weisse Wärzchen. — $Ba(A)_2 + 4H_2O$.

Anhydropyridinschwefelsäure, $C_5H_5N.SO_2$ (mit Brücke N—O). Aus Pyridin und Chlorsulfonsäure erhalten. [Wagner, B. (1886) 19, 1157.] Krystallinisch Schmelzpunkt 155°. Leicht zersetzlich.

Betaïn der β-Pyridinsulfosäure, $C_5H_4.NCH_3.SO_2$ (mit Brücke N—O). Aus pyridinsulfosaurem Kalium und Jodmethyl (Hantzsch [7]). Glänzende Nadeln.

2. Pyridindisulfosäure, $C_5H_3N(SO_2OH)_2$. Dieselbe entsteht beim Erhitzen von Piperidin mit Schwefelsäure auf 300° neben Pyridin und Pyridinmonosulfosäure [W. Königs [3]), L. Hoffmann u. W. Königs [9]), W. Königs u. Geigy [10])].

[1]) A. 210, 48 u. B. (1883) 16, 617. — [2]) B. (1882) 15, 62. — [3]) B. (1883) 16, 1183. — [4]) B. (1884) 17, 763. — [5]) B. (1879) 12, 2342. — [6]) B. (1884) 17, 1837. — [7]) B. (1886) 19, 35. — [8]) B. (1879) 12, 2342. — [9]) B. (1883) 16, 735. — [10]) B. (1884) 17, 592 u. 1832.

Weisse, in Wasser leicht lösliche Nädelchen. Wird beim Schmelzen mit Aetzkali in Dioxypyridin übergeführt. Beim Behandeln des Baryumsalzes mit Phosphorpentachlorid bilden sich Di- und Trichlorpyridin neben einander (s. d.). Bei der Einwirkung von Brom entsteht nur wenig Dibrompyridin (W. Königs und Geigy). Die Stellung der beiden Sulfogruppen ist nicht sicher bekannt; jedenfalls steht eine Sulfogruppe in der β-Stellung (siehe die Monosulfosäure).

Salze, $NaA + 4H_2O$. — $KA + 3H_2O$. Säulenförmige Krystalle. — $Ba(A)_2 + xH_2O$. Weisse Nädelchen. — $Pb(A)_2 + 4^1/_2 H_2O$.

Die Oxypyridine.

Unter Oxypyridinen versteht man solche Verbindungen, welche entstehen, wenn ein oder mehrere Wasserstoffatome des Pyridins durch die entsprechende Anzahl von Hydroxylgruppen ersetzt werden. Es ist eine grössere Anzahl solcher Verbindungen bekannt, welche theils durch einfache Umsetzungen aus dem Pyridin, theils durch Zersetzung complicirter zusammengesetzter Pyridinderivate und endlich auch auf synthetischem Wege erhalten werden können. Das eingehende Studium dieser sogenannten Oxypyridine hat indessen gelehrt, dass hier in vielen Fällen nicht wirkliche Hydroxylderivate der Pyridinbasen, sondern vielmehr ketonartige Verbindungen, „Pyridone", vorliegen, bezw. dass dieselben die Erscheinung der Desmotropie zeigen, indem sie bald als „Phenole" des Pyridins, bald aber als Ketone reagiren, wie z. B.:

```
        CO                      C(OH)
   HC/    \CH              HC/  |  \CH
     ||    ||      oder      ||  |   ||
   HC\    /CH              HC\  |  /CH
        NH                       N
```

Die einfachsten Methoden zur Ueberführung des Pyridins selbst in Oxypyridine gründen sich auf die Umsetzungen der Pyridinsulfosäuren beim Schmelzen mit Aetzkali, oder auf die Ersetzbarkeit der Halogene durch die Aethoxylgruppe beim Erhitzen einiger Chlor- oder Brompyridine mit Natrium- oder Kaliumalkoholat. Eine fernere allgemeine Reaction zur Darstellung von Oxypyridinen besteht in dem Erhitzen der Oxypyridincarbonsäuren, welche unter Abspaltung von Kohlensäure die entsprechenden Oxypyridine bilden können. Diese Reaction ist von besonderem Interesse, weil einige dieser Oxypyridincarbonsäuren auf synthetischem Wege aus natürlich vorkommenden Verbindungen, der Chelidonsäure, der Mekonsäure und der Citronensäure, durch eine Reihe von Reactionen gewonnen werden können (siehe unten), und hierdurch mittelbar auch eine Synthese der betreffenden Oxypyridine ermöglicht wird.

Auf Grund ihrer Bildungsweisen muss man zunächst die Oxypyridine als wirkliche Hydroxylverbindungen ansehen. Im Einklange hiermit

zeigen die Oxypyridine auch alle eine grosse Aehnlichkeit mit den aromatischen Phenolen — soweit nicht durch die Anwesenheit des Stickstoffatoms die Eigenschaften modificirt erscheinen müssen. So sind die Oxypyridine in Wasser löslich, und diese wässerigen Lösungen werden wie diejenigen der Phenole durch Eisenchlorid in der Regel in charakteristischer Weise gefärbt. Ferner bilden sie zwar noch Salze mit Säuren; aber durch den Eintritt des Sauerstoffs werden die stark basischen Eigenschaften des Pyridins erheblich abgeschwächt, so dass die Salze der mehrfach hydroxylirten Pyridine schon durch Wasser wieder zerlegt werden.

Eine Analogie mit den Phenolen zeigt sich ferner darin, dass ein Trioxypyridin, die Pyromekazonsäure, durch Oxydation in eine chinonartige Verbindung, das Pyromekazon, übergeführt werden kann, welche durch Reduction wieder in das Trioxypyridin zurückverwandelt wird. Weiter können die Oxypyridine Alkyläther bilden, welche beim Erhitzen mit Säuren wieder zerlegt werden; und sie bilden Salze mit Metallen, indem diese den Wasserstoff der Hydroxylgruppen ersetzen. Die mehrfach hydroxylirten Pyridine sind sogar so stark sauer, dass sie die Carbonate zerlegen, obwohl auch sie in der Regel nur als einbasische Säuren sich zeigen. Beim Erhitzen mit Zinkstaub bilden die Oxypyridine die Muttersubstanz, Pyridin.

Während die angeführten Reactionen alle im Einklange mit der Annahme stehen, dass die Oxypyridine wirkliche Oxyverbindungen sind, muss man aus ihren Bildungsweisen oder ihren sonstigen Eigenschaften schliessen, dass einzelne Oxypyridine wenigstens auch wie Ketone sich verhalten, und daher nicht als den Phenolen ähnliche Körper, sondern als „Pyridone“ anzusehen sind. So ist es z. B. wahrscheinlich, dass das sogenannte α-Oxypyridin nicht die Zusammensetzung $C_5H_4N(OH)$, sondern folgende Constitutionsformel besitzt:

```
        CH
     HC/ \\CH
      ||   |
     HC\   /CO
        NH
```

Es ergiebt sich dies aus Folgendem. Die Oxynicotinsäure, welche unter Abgabe von Kohlensäure in das α-Oxypyridin übergeführt werden kann, entsteht auf synthetischem Wege durch Einwirkung von Ammoniak auf Cumalinsäureäther (siehe bei der Oxynicotinsäure). Wenn man in analoger Weise Methylamin auf die Cumalinsäure einwirken lässt, so entsteht eine Methoxynicotinsäure, $C_5H_3ON(CH_3)COOH$, welche beim Behandeln mit Natriumamalgam Methylamin abspaltet. Mithin muss in dieser Säure die Methylgruppe an den Stickstoff gebunden sein und der Methoxynicotinsäure folgende Constitutionsformel zukommen:

CH
(COOH)C CH
HC CO
N(CH_3)

Da aber die Oxynicotinsäure in die gleiche Methoxynicotinsäure durch Behandeln mit Jodmethyl und Kali übergeführt werden kann, so muss auch die Oxynicotinsäure eine analoge Zusammensetzung:

CH
(COOH)C CH
HC CO
NH

besitzen, und damit würde sich dann auch die obige Ketonformel für das α-Oxypyridin ergeben (v. Pechmann[1]).

Da jedoch mit dieser Ketonformel die gesammten Eigenschaften des α-Oxypyridins (Bildung von Salzen mit Metallen u. s. w.) nicht übereinstimmen, so ist man gezwungen, anzunehmen, dass durch einen Wechsel in der Bindungsart zwischen Kohlenstoff und Stickstoff und durch intramoleculare Wanderung eines Wasserstoffatoms die Ketongruppe sich in die Hydroxylgruppe umwandeln kann. Eine solche Wanderung eines Wasserstoffatoms von dem Stickstoff- zu dem Kohlenstoffatom ist aber nur dann überhaupt möglich, wenn diese beiden letzteren Atome irgendwie in Verbindung mit einander bereits stehen oder doch treten können; so ist es denkbar, dass sich die Verbindung:

CH HC CH HC C(OH) N	in	CH HC CH HC CO NH
α-Oxypyridin		α-Pyridon

oder die Verbindung:

C(OH) HC CH HC CH N	in	CO HC CH HC CH NH
γ-Oxypyridin		γ-Pyridon

---

[1]) B. (1885) 18, 317.

umwandeln kann. Es wird aber, wenn man eine der bekannten Pyridinformeln zu Grunde legt, das β-Oxypyridin:

```
      CH
HC         C(OH)

HC         CH
      N
```

sich nicht auf einfache Weise durch eine intramoleculare Wanderung des Hydroxylwasserstoffatoms an den Stickstoff in ein Keton umwandeln können.

Das β-Oxypyridin kann man deshalb auch unzweifelhaft als eine Hydroxylverbindung ansehen; während die Annahme der Ketonnatur des γ-Oxypyridins auch darin eine Stütze finden kann, dass es bisher nicht gelungen ist, diese Verbindung in einen Acetyläther umzuwandeln (obwohl auch freilich der Wasserstoff einer Imidogruppe durch den Acetylrest müsste ersetzt werden können).

Ferner muss in dem 1-, 3-, 5-Trioxypyridin von Pechmann (siehe unten) wenigstens eine CO-Gruppe angenommen werden, da diese Verbindung ein Oxim und ein Hydrazon bildet; und da das Oxim auch aus einem 1-5-Dioxy-3-Amidopyridin, dem Glutazin (siehe unten), entsteht, so ergiebt sich, dass das ersetzbare Sauerstoffatom der einen CO-Gruppe in der 3-Stellung zum Stickstoff des Pyridinkernes sich befindet. Es ist indessen nicht ausgeschlossen, dass auch die beiden anderen Sauerstoffatome in ketonartiger Bindung auftreten.

Die Ketonnatur des Lutidons folgt aus seiner Synthese; und diejenige des Pseudolutidostyrils und des Methylpseudolutidostyrils endlich wird dadurch bewiesen, dass die erstere Verbindung durch Methylirung in das Methylpseudolutidostyril übergeführt wird; und dieses bei der Oxydation Methyloxaminsäure, $CO.(NH.CH_3).COOH$, bildet; die Methylgruppe in dem Methylpseudolutidostyril mithin mit dem Stickstoff verbunden ist, und in eine Imidgruppe, nicht aber in eine Hydroxylgruppe eingetreten sein muss (Hantzsch, vergl. auch S. 112 f.).

1) Monooxypyridine.

Die drei der Theorie nach vorauszusehenden Monooxypyridine sind bekannt. Bezüglich der Frage, ob diese Verbindungen hydroxylirte Pyridine oder Ketone (Pyridone) sind, siehe oben. Die Stellung des Sauerstoffatoms zu dem Stickstoff in den drei Oxypyridinen folgt aber aus ihren Bildungsweisen (siehe unten).

1. α-Oxypyridin oder α-Pyridon, C_5H_5ON:

```
      CH                          CH
HC         CH               HC         CH
                   oder
HC         C(OH)            HC         CO
      N                           NH
```

Das sogenannte α-Oxypyridin entsteht bei der trockenen Destillation des sauren oxychinolinsauren Silbers, $C_5H_2N(OH)(COOH)(COOAg)$, im Kohlensäurestrom [W. Königs u. Körner[1]), W. Königs u. Geigy[2]), W. Königs u. Feer[3])]; aus der (1-, 4-) Oxynicotinsäure, $C_5H_3N(OH)(COOH)$, beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt (303°), oder beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200°, oder durch Destillation des Silbersalzes (v. Pechmann u. Welsh[4]); sowie aus der (1-, 2-) Oxynicotinsäure, $C_5H_3N(OH)(COOH)$, bei vorsichtigem Erhitzen über ihren Schmelzpunkt (256°) (Weidel u. Strache[5]).

Weisse Nädelchen; Schmelzpunkt 106 bis 107°. In einer wässerigen Lösung des α-Oxypyridins ruft Eisenchlorid eine rothe Färbung hervor; die Lösung trübt sich beim Kochen. In der mit Ammoniak versetzten Lösung wird durch Silbernitrat ein schwer löslicher krystallisirbarer Niederschlag gefällt.

Besitzt noch basische Eigenschaften. Die α-Stellung der Hydroxylgruppe bezw. des Sauerstoffatoms in diesem Oxypyridin ergiebt sich aus folgenden Ueberlegungen. Die Oxychinolinsäure, $C_5H_2N(OH)(COOH)_2$, aus welcher unter Abspaltung von Kohlensäure dieses Oxypyridin sich bildet, entsteht nach W. Königs und Geigy[6]), sowie nach W. Königs und Feer[7]) unter den gleichen Bedingungen, unter welchen die Cinchoninsäure oder Py-3-Chinolincarbonsäure (s. d.) in eine Py-1-oxy-3-chinolincarbonsäure oder eine Carbonsäure des Carbostyrils übergeht. Da nun in dem Carbostyril die Hydroxylgruppe in der α-Stellung zu dem Stickstoffatom des Pyridinkernes sich befindet, so kann man schliessen, dass auch bei der Bildung der Oxychinolinsäure das Sauerstoffatom die gleiche α-Stellung zum Stickstoffatom einnimmt. Ferner muss man auch auf Grund der synthetischen Bildungsweise, sowie des gesammten Verhaltens der Oxynicotinsäure (s. d.), welche nach v. Pechmann und Welsh[8]) unter Kohlensäureabspaltung in dieses Oxypyridin übergeführt werden kann, annehmen, dass in dieser Säure und somit auch in dem Oxypyridin das Sauerstoffatom in der α-Stellung zum Stickstoff steht.

Endlich erhielten Feer und W. Königs[9]) bei der Oxydation von Amidocarbostyrilmethyläther, $C_9H_5N(OCH_3)NH_2$, mit Kaliumpermanganat eine Methoxypyridindicarbonsäure, $C_5H_2N(OCH_3)(COOH)_2$, welche durch Behandeln mit Salzsäure in die schon früher auf anderem Wege von W. Königs und Körner erhaltene Oxychinolinsäure übergeführt wurde. Da aber auch diese Säure, in welcher eben ihrer Entstehung aus dem Carbostyril halber für das Sauerstoffatom die α-Stellung angenommen werden muss, gleichfalls in das Oxypyridin vom Schmelzpunkt 106 bis 107° übergeführt werden kann, so ergiebt sich daraus für das Sauerstoffatom in diesem Oxypyridin unzweifelhaft die α-Stellung.

---

[1]) B. (1883) 16, 2160. — [2]) B. (1884) 17, 590. — [3]) B. (1886) 19, 2432. — [4]) B. (1884) 17, 2391. — [5]) M. 7, 297 u. B. (1886) 19, R. 756. — [6]) A. a. O. — [7]) B. (1885) 18, 2394. — [8]) B. (1884) 17, 2387. — [9]) B. (1885) 18, 2394 u. B. (1886) 19, 2432.

Salzsaures α-Oxypyridin. Entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Oxypyridins. Weisse Nadeln (W. Königs und Geigy).

Dibrom-α-Oxypyridin, $C_5H_3Br_2ON$. Bildet sich beim Versetzen einer concentrirten wässerigen Lösung des α-Oxypyridins mit Bromwasser (W. Königs und Geigy). Lange, weisse Nadeln; in Wasser löslich. Schmelzpunkt 206 bis 207°. In Sodalösung leicht löslich; wird daraus durch Säuren wieder ausgeschieden.

Monooxydichlorpyridin, $C_5H_2Cl_2N(OH)$. Das Dichloroxäthylpyridin, $C_5H_2Cl_2N(OC_2H_5)$ (s. d.) wird beim Erhitzen mit Salzsäure in Chloräthyl und Monooxydichlorpyridin zerlegt (W. Königs und Geigy [1]).

Lange, feine, spiessige Krystalle, in Wasser löslich. Schmelzpunkt 178°. Leicht löslich auch in Alkalien und Säuren. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht verändert.

W. Königs und Geigy (a. a. O. S. 1834) nehmen an, dass die Hydroxylgruppe dieses Oxydichlorpyridins in der α-Stellung zum Stickstoff sich befinde, da das durch die Hydroxylgruppe ersetzte Chloratom ähnlich leicht beweglich sei, wie das Chloratom in dem α-Chlorchinolin (aus Carbostyril).

Dichloroxäthylpyridin, $C_5H_2Cl_2N(OC_2H_5)$. Bildet sich beim Erhitzen von Trichlorpyridin mit Natriumalkoholat (W. Königs u. Geigy [2]). Weisse Krystalle. Schmelzpunkt 31°. Geht beim Erhitzen mit Salzsäure in Monooxydichlorpyridin über. (s. d.)

Dijodoxypyridin, $C_5H_2NJ_2(OH)$ ($\beta:\beta':\alpha$). Entsteht bei der Einwirkung von Jod auf eine alkalische Lösung von Chinolinsäure, $C_5H_3N(COOH)_2$ (Pfeiffer [3]). Hellbraune Nädelchen. Schmelzpunkt 257 bis 259°. Schwach basisch. — $C_5H_2NJ_2(ONa) + 3H_2O$. Glänzende Schuppen.

2. **β-Oxypyridin**, $C_5H_4N(OH)$. Die β-Pyridinsulfosäure (s. d.) geht beim Schmelzen mit Aetzkali in β-Oxypyridin über (O. Fischer u. Renouf [4]); dasselbe Oxypyridin entsteht ferner beim Erhitzen des β-Monobrompyridins (s. d.) mit alkoholischem Kali und darauf folgende Zerlegung des zuerst entstandenen Aethoxylpyridins, $C_5H_4N(OC_2H_5)$, durch Jodwasserstoffsäure (Weidel u. Blau [5]).

Farblose, in Wasser lösliche Nadeln. Schmelzpunkt 124,5°. Unzersetzt sublimirbar und destillirbar. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. Besitzt noch basische Eigenschaften. Die β-Stellung der Hydroxylgruppe dieses Oxypyridins ergiebt sich daraus, dass die entsprechende Sulfosäure beim Erhitzen mit Cyankalium in das Nitril der Nicotinsäure übergeführt wird (s. d.). Gegen reducirende Mittel ziemlich beständig. Giebt bei der Destillation mit Zinkstaub Pyridin. Alle Salze des β-Oxypyridins sind leicht löslich (O. Fischer und Renouf).

Salzsaures β-Oxypyridin. Entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Oxypyridins. Weisser krystallinischer Niederschlag.

Oxalsaures-β-Oxypyridin. Gelblichweisse Nadeln. Schmelzpunkt 175°

---

[1] B. (1884) 17, 1835. — [2] B. (1884) 17, 1834. — [3] B. (1887) 20, 1352. — [4] B. (1884) 17, 763 u. 1896. — [5] M. 6, 664 u. B. (1885) 18, R. 633.

β-Oxypyridin-Methyljodid, $C_5H_4N(OH).CH_3J$. Bei der Einwirkung von Jodmethyl auf β-Oxypyridin bei 100° entstehend. Lange gelblichweisse Nadeln.

β-Oxypyridinmethylchlorid. Farblose Nadeln.

Platinchloriddoppelsalz, $(C_6H_8NOCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbene Prismen.

β-Aethoxypyridin, $C_5H_4N(OC_2H_5)$. Entsteht beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Oxypyridinkali mit der berechneten Menge von Bromäthyl (O. Fischer und Renouf[1]).

Ferner beim Erhitzen von β-Monobrompyridin mit alkoholischem Kali (Weidel und Blau[2]).

Farbloses Oel, an der Luft rasch sich gelb färbend, unter 200° siedend. Starke Base. Wird durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure n. β-Oxypyridin übergeführt.

Platindoppelsalz, $[C_5H_4N(OC_2H_5)HCl]_2.PtCl_4$. Prismen. Schmelzpunkt 192°.

β-Acetoxypyridin, $C_5H_4N(OC_2H_3O)$. Die Acetylirung des β-Oxypyridins mittelst Essigsäureanhydrid erfolgt leicht.

Fast farbloses Oel von eigenthümlichem, krausemünzeähnlichem Geruch. Siedepunkt 210° (uncorr.) Leicht in Wasser und in Säuren löslich. Noch schwach basisch. Die Salze sind gleichfalls leicht löslich.

Dibrom-β-Oxypyridin, $C_5H_2Br_2N(OH)$. Bei der Einwirkung von Bromwasser auf die wässerige Lösung des β-Oxypyridins entsteht zunächst das bromwasserstoffsaure Salz des Dibromoxypyridins (s. dieses), aus welchem durch Behandeln mit Sodalösung das Dibromoxypyridin frei gemacht wird (O. Fischer und Renouf).

Farblose, weiche Nadeln, sehr leicht in Wasser und in Alkohol löslich. Eisenchlorid ruft in der wässerigen Lösung violette Färbung hervor. Beim Erhitzen, ohne scharfen Schmelzpunkt zu zeigen, etwas über 200° sich zersetzend.

Salzsaures Dibromoxypyridin, schwer lösliche Nadeln.

Platinchloriddoppelsalz, leicht lösliche Blättchen.

Bromwasserstoffsaures Dibromoxypyridin, $C_5H_2Br_2N(OH).HBr$. Kleine, weisse, seideglänzende Nadeln. Schmelzpunkt 58°.

Dibromoxypyridinsulfat. Leicht lösliche Blättchen.

Dibromoxypyridinoxalat. In Alkohol schwer lösliche, farblose Nadeln.

Dibromoxypyridinpikrat. Gelbe Nadeln.

3. γ-Oxypyridin oder γ-Pyridon, C_5H_5ON.

```
      C(OH)                      CO
     /  |  \                   /    \
 HC||   |   ||CH           HC||      ||CH
     |  |  |       oder       |      |
 HC||   |   ||CH           HC||      ||CH
     \  |  /                   \    /
        N                        NH
```

(Identisch mit Lerch's Chelamin[3]).

[1]) B. (1884) 17, 1897. — [2]) M. 6, 664 u. B. (1885) 18, R. 633. — [3]) M. 5, 402 u. B. (1884) 17, R. 426.

Entsteht beim Erhitzen der Ammonchelidonsäure oder Oxypyridindicarbonsäure, $C_5H_2(OH)NCOOH$, für sich auf 250° oder mit Wasser auf 195° unter Kohlensäureabspaltung [Lieben u. Haitinger[1]), Lerch]. Ferner beim Erhitzen der α-γ-Oxypicolinsäure, $C_5H_3N(OH)(COOH)$ (aus Komansäure), über ihren Schmelzpunkt (Ost[2]).

Krystallwasserhaltige, leicht verwitternde, geruchlose Krystalle (sechsseitige rhomboëdrische Täfelchen). Schmelzpunkt des krystallwasserhaltigen Oxypyridins 66 bis 67° (Haitinger und Lieben); 62° (Lerch). Schmelzpunkt des wasserfreien 148,5° (Haitinger und Lieben); 95 bis 96° (Lerch). Fast unzersetzt über 350° destillirbar. In Wasser löslich, durch Eisenchlorid gelb gefärbt. Reagirt neutral, verbindet sich aber mit Säuren. Giebt Doppelsalze mit Phosphorwolframsäure und Phosphormolybdänsäure, sowie mit Quecksilber-, Gold- und Platinchlorid. Wird beim Erhitzen mit Zinkstaub in Pyridin übergeführt. Gegen andere Reductionsmittel sehr beständig. Wird von Chloracetyl oder Essigsäureanhydrid sehr schwierig angegriffen. Giebt beim Behandeln mit Chlorphosphor Chlorpyridin (Haitinger und Lieben).

Trotz der von einander abweichenden Angaben über den Schmelzpunkt der wasserfreien Verbindung bei Haitinger und Lieben einerseits, sowie bei Lerch andererseits muss man der Entstehung sowie den gesammten übrigen Eigenschaften nach das Chelamin Lerch's als identisch mit dem γ-Oxypyridin ansehen.

Salzsaures Oxypyridin, $C_5H_5NO.HCl$ (Lerch).

γ-Oxypyridinplatinchlorid, $(C_5H_5NO.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Monokline Krystalle (Haitinger und Lieben). Enthält nur 1 Mol. Krystallwasser (Lerch).

Platinodoppelsalz, $(C_5H_5NO)_2PtCl_4 + (C_5H_5NOHCl)_2PtCl_4 + H_2O$. Hellgelbes Pulver.

Quecksilberchloriddoppelverbindungen (Lerch):

$C_5H_5NO.HgCl_2$. Weisser krystallinischer Niederschlag.

$C_5H_5NO.HCl.2HgCl_2$. Weisse Nadeln.

Silberdoppelsalz, $C_5H_5NO.NO_3H.NO_3Ag$. Rhombische Tafeln.

Methyl-γ-Oxypyridin, $C_5H_4ONCH_3$. Bildung: Beim Behandeln von Oxypyridin mit Jodmethyl und Kali oder mit Jodmethyl allein und darauf mit feuchtem Silberoxyd (Haitinger und Lieben[3]). Ferner durch Erhitzen der Methylammonchelidonsäure, $C_5H_2(CH_3)ON(COOH)_2$ (Haitinger und Lieben[3]).

Strahlig-krystallinische Masse; sehr hygroskopisch. Schmilzt über 89°; siedet im Vacuum erst über 200°. Schwach alkalisch.

Wird beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure nicht verändert. Es folgt daraus, dass das Methyl in dieser Verbindung nicht als Methoxylgruppe — OCH_3, sondern an den Stickstoff gebunden sich findet, und daraus ergiebt sich dann weiter, dass dieses Oxypyridin keine Hydroxyl-,

---

[1]) M. 4, 275 u. 339; 5, 363; 6, 287 u. 298 ff.; B. (1883) 16, 1259; (1885) 18, 929 u. R. 382. — [2]) J. pr. Ch. (N. F.) 29, 57 ff. u. B. (1884) 17, R. 170. — [3]) B. (1884) 17, 1507 u. M. 6, 307 ff. u. 294; B. (1885) 18, R. 381 f.

sondern eine Imidgruppe — NH enthalten muss. Liefert mit Brom das Hofmann'sche Methyldibromoxypyridin.

Platinchloriddoppelsalz, $[C_5H_4(CH_3)NO.HCl]_2PtCl_4 + H_2O$. Grosse Krystalle. Schmelzpunkt 176°.

Methyloxypyridinmethyliumchlorid. Methyloxypyridin und Jodmethyl vereinigen sich beim Erhitzen mit einander; diese Verbindung wird mit Chlorsilber digerirt in das Chlorid übergeführt.

Platinchloriddoppelsalz, $(C_5H_4CH_3NO.CH_3Cl)_2PtCl_4$. Gelblichrothe, monokline Krystalle.

Isomer mit dem Methyl-γ-oxypyridin ist das

Methoxylpyridin, $C_5H_4N(OCH_3)$, das beim Erhitzen des von Haitinger und Lieben erhaltenen Chlorpyridins (s. d.) mit Natriummethylat entsteht (Haitinger und Lieben [1]).

Stark alkalische, in Wasser lösliche Flüssigkeit von pyridinähnlichem Geruch. Siedepunkt 190,5 bis 191° bei 738,3 mm Druck.

Wird beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (im Gegensatz zu dem Methyl-γ-oxypyridin, das dabei nicht verändert wird) in Methyljodid und das γ-Oxypyridin oder Pyridon zerlegt. Wandelt sich beim Erhitzen auf 220° in das isomere Methylpyridon um. Giebt mit Brom ein leicht zersetzliches Additionsproduct.

Methoxylpyridinplatinchlorid, $[C_5H_4N(OCH_3)HCl]_2PtCl_4$. Krystalle; erheblich schwerer in Wasser löslich als das Platindoppelsalz des isomeren Methylpyridons; auch enthält es kein Krystallwasser.

Dibrom-γ-Oxypyridin, $C_5H_2Br_2N(OH)$. Entsteht durch Einwirkung von Bromwasser auf die wässerige Lösung des γ-Oxypyridins [Haitinger und Lieben [2]), Ost [3])]; ferner beim Erhitzen von Dibromammonchelidonsäure, $C_5Br_2N(OH)(COOH)_2$ (Haitinger und Lieben [2]), sowie beim Erhitzen einer concentrirten Lösung von salzsaurem Piperidin mit überschüssigem Brom auf 200 bis 220° (A. W. Hofmann [4]).

Glänzende Schuppen, in Wasser wenig löslich. Beim Erhitzen ohne zu schmelzen sich zersetzend. Löslich in Alkalien und Säuren.

Silbersalz, $C_5H_2AgBr_2NO$. Entsteht beim Fällen der ammoniakalischen Lösung des Dibromoxypyridins mit Silbernitrat in Gestalt eines krystallinischen, schwer löslichen Niederschlages.

Dibrommethyloxypyridin, $C_5H_2Br_2NOCH_3$. Aus Dibromoxypyridin, Natriumhydroxyd und Jodmethyl durch Digestion bei 100° [A. W. Hofmann [5]), Haitinger und Lieben]; ferner beim Erhitzen von Dibrommethylammonchelidonsäure $C_5Br_2NO(CH_3)(COOH)_2$, auf 170° (unter Kohlensäureabspaltung) (Haitinger und Lieben [6]).

Lange Nadeln (aus Wasser); Schmelzpunkt 192 bis 193° (A. W. Hofmann), 196° (Haitinger und Lieben). Unlöslich in Alkalien, löslich in Säuren.

---

[1]) B. (1885) 18, 929; M. 6, 320 u. B. (1885) 18, R. 382. — [2]) M. 4, 340 u. 6, 302 u. 306; ibid. 292; B. (1883) 16, 1262. — [3]) J. pr. Ch. (N. F.) 29, 66. — [4]) B. (1879) 12, 985. — [5]) Ibid. 987. — [6]) M. 6, 296 u. 307.

γ-Phenyl-oxypyridin, $C_5H_4ONC_6H_5 + 2H_2O$ (Chelanilid). Entsteht beim Erhitzen der Phenylammonchelidonsäure (aus Chelidonsäure und Anilin [Lerch[1]), Haitinger und Lieben[2])]. Lange Nadeln. Spaltet beim Erhitzen mit Kalilauge Anilin ab; der Phenylrest ist mithin an den Stickstoff gebunden.

2) Dioxypyridine.

Die Dioxypyridine, welche bisher bekannt geworden sind, ähneln in ihrem ganzen Verhalten den Monooxypyridinen; sie besitzen auf der einen Seite noch schwach basische Eigenschaften und verbinden sich mit Säuren zu Salzen; auf der anderen Seite zeigen sie aber auch die Eigenschaften der Phenole, wie dies durch ihre Löslichkeit in Wasser, die Bildung von Alkyläthern, von Metallsalzen und durch das Verhalten gegen Eisenchlorid (charakteristische Färbung der wässerigen Lösungen) sich zu erkennen giebt. Die Stellung der Hydroxylgruppen zu einander und zu dem Stickstoffatom in den bisher bekannten Dioxypyridinen ist noch nicht sicher bekannt; ja es kann noch zweifelhaft erscheinen, ob alle drei zur Zeit erhaltenen und beschriebenen Dioxypyridine wirklich verschieden von einander und ob nicht vielleicht zwei derselben identisch mit einander sind. Folgende Punkte gewähren indessen einigen Anhalt zur Beurtheilung dieser Fragen. Das von Ost zuerst erhaltene Dioxypyridin, die sogenannte Pyrokomenaminsäure, ist ohne Zweifel verschieden, sowohl von dem aus dem Dibrompyridin wie von dem aus der Pyridindisulfosäure erhaltenen Dioxypyridin. Für die Beurtheilung der Stellung der beiden Hydroxylgruppen in der Pyrokomenaminsäure fehlen noch alle Anhaltepunkte.

Dagegen nehmen Weidel und Blau (s. u.) für die beiden Bromatome in dem Dibrompyridin die *β*-Stellung an; denn in dem neben dem Dibrompyridin bei der Bromirung des Pyridins entstehenden Monobrompyridin steht, wie sich nachweisen lässt (siehe beim Monobrompyridin), das Bromatom in der *β*-Stellung; wären in dem Dibrompyridin beide Bromatome unsymmetrisch vertheilt, so dürfte man bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Dibrompyridin (s. u.) die Entstehung von zwei Monoäthyläthern neben einander erwarten; es entsteht aber nur ein Monoäthyläther, und hieraus kann man schliessen, dass auch das zweite Bromatom in dem Dibrompyridin in der *β*-Stellung sich befindet. Daraus würde dann auch für beide Hydroxylgruppen in dem Dioxypyridin aus Dibrompyridin die *β*-Stellung folgen (vergl. S. 87).

Ein drittes Dioxypyridin, welches in einigen Eigenschaften mit demjenigen aus Dibrompyridin übereinstimmt, in anderen aber von demselben abweicht, entsteht beim Schmelzen von Pyridindisulfosäure mit Aetzkali. Auch in der Pyridindisulfosäure muss nun eine Sulfogruppe

---

1) M. 5, 406. — 2) M. 6, 296.

in der β-Stellung stehen, da die neben der Disulfosäure entstehende Pyridinmonosulfosäure (s. d.), wie sich nachweisen lässt, die Sulfogruppe in der β-Stellung enthält. Nach Analogie der Benzolderivate könnte man aber von vornherein erwarten, dass bei weiterer Sulfurirung der Pyridinmonosulfosäure die zweite Sulfogruppe in die Metastellung zur ersten, d. h. also in die β'-Stellung zum Stickstoff, einträte. Da aber die Angaben über die Eigenschaften der beiden Dioxypyridine aus Dibrompyridin und Pyridindisulfosäure vorläufig noch zu sehr von einander abweichen, so müssen erst weitere Versuche lehren, ob diese Abweichungen nur durch Verunreinigungen bedingt waren und ob beide Verbindungen identisch sind, oder ob in der Pyridindisulfosäure die zweite Sulfogruppe und somit auch in dem daraus erhaltenen Dioxypyridin die zweite Hydroxylgruppe eine andere als die β'-Stellung, vielleicht die α'-Stellung, einnimmt; denn es ist nicht gerade wahrscheinlich, dass die zweite Sulfogruppe in die Orthostellung zur ersten, also an das α- oder γ-Kohlenstoffatom tritt.

1. Pyrokomenaminsäure, $C_5H_3N(OH)_2 + H_2O$. Komenaminsäure oder Dioxypicolinsäure, $C_5H_2N(OH)_2COOH$, geht beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 270° unter Abspaltung von Kohlensäure in Pyrokomenaminsäure oder Dioxypyridin über (Ost [1]).

Leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol; über 250° ohne zu schmelzen sich zersetzend. Giebt mit Eisenchlorid intensive violette Färbung (wie die Komenaminsäure). Reagirt schwach sauer; leicht löslich in Alkalien, scheint aber nicht krystallisirende Salze zu geben.

Bromwasserstoffsaure Pyrokomenaminsäure, $C_5H_5NO_2 . HBr$. Prismen, in Wasser leicht löslich.

2. Dioxypyridin, $C_5H_3N(OH)_2 + \frac{1}{2} H_2O$. Entsteht beim Schmelzen des pyridindisulfosauren Kaliums mit Aetzkali (W. Königs und Geigy [2]).

Lange, feine, gelbliche Nadeln; schmilzt bei raschem Erhitzen unter Zersetzung gegen 255°. Leicht löslich in heissem Wasser, schwerer in kaltem Wasser und in Alkohol; die wässerige Lösung reagirt neutral. Sehr leicht und mit gelber Farbe in Säuren, Alkalien, Ammoniak und kohlensauren Alkalien löslich. In der wässerigen Lösung wird durch Eisenchlorid eine intensiv braunrothe Färbung hervorgerufen.

Ebenso wird die wässerige Lösung des Dioxypyridins durch Phosphorwolframsäure (gelblich, krystallinisch), durch basischessigsaures Blei (weiss, unlöslich), durch Quecksilberchlorid (weiss, schwer löslich), durch Cadmiumchlorid (weiss, schwer löslich) und durch Silbernitrat (weiss, schwer löslich) gefällt. In der Lösung des Natriumsalzes werden durch Bleiacetat, Silbernitrat, Calcium- und Baryumsalze Niederschläge hervorgerufen. Giebt bei der Destillation mit Zinkstaub Pyridin; wird von anderen reducirenden Mitteln nicht verändert.

Salzsaures Dioxypyridin, $C_5H_3N(OH)_2 . HCl$. Gelbliche Nädelchen; wird aus alkoholischer Lösung durch Aether gefällt; bei 140° anfangend sich

[1]) J. pr. Ch. (N. F.) **27**, 257 u. B. (1883) **16**, 1373. — [2]) B. (1884) **17**, 1835.

zu zersetzen; bei 207° schmelzend. Platin- und Goldchlorid bilden mit diesem Salze keine schwer lösliche Doppelverbindungen.

Dioxypyridinsulfat. Zerfliessliche Tafeln.

3. Dioxypyridin, $C_5H_3N(OH)_2$. Dibrompyridin geht beim Erhitzen mit alkoholischem Kali in den Dioxypyridindiäthyläther, $C_5H_3N(OC_2H_5)_2$ (s. unten), über, welcher beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure unter Abspaltung von Jodäthyl Dioxypyridin bildet (Weidel und Blau [1]). Da hierbei jodhaltige Nebenproducte entstehen, so muss die rohe Substanz durch Erhitzen mit geschmolzenem Aetzkali auf 190 bis 200° gereinigt werden.

Gelblichweisse Krystalle von süssem, hinterher brennendem Geschmack. Schmelzpunkt 237 bis 239° (von 179° schon langsam anfangend sich zu zersetzen).

In kaltem Wasser kaum, in heissem Wasser leicht löslich; in Säuren, Alkalien und Alkalicarbonaten gleichfalls leicht löslich. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung rothbraun; Quecksilberchlorid und Silbernitrat rufen krystallinische Fällungen hervor.

Salzsaures Dioxypyridin. In Aetheralkohol löslich. Schmelzpunkt 193 bis 196° (von 182° an sich dunkel färbend).

Monoäthyldioxypyridin, $C_5H_3N(OC_2H_5)(OH)$. Entsteht neben dem Diäthyläther beim Erhitzen des Dibrompyridins mit alkoholischem Kali (Weidel und Blau [2]). Die Trennung beider Aether von einander gründet sich darauf, dass nur der Monoäthyläther in Kalilauge löslich ist, und aus dieser Lösung durch Uebersättigen mit Kohlensäure wieder ausgeschieden werden kann.

Farblose, tafelförmige Krystalle, am Lichte sich gelblich färbend. Schmelzpunkt 127 bis 128°. Nicht ohne Zersetzung flüchtig.

In kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich; die wässerige Lösung reagirt neutral. Bildet aber mit Säuren Salze. Geht beim Schmelzen mit Aetzkali in Dioxypyridin über.

Monoäthyldioxypyridinnitrat, $C_5H_3N(OC_2H_5)(OH).HNO_3$. Farblose, breite, biegsame Blätter.

Platinchloriddoppelsalz, $[C_5H_3N(OC_2H_5)(OH).HCl]_2.PtCl_4$. Glasglänzende, rothgelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln.

Diäthyldioxypyridin, $C_5H_3N(OC_2H_5)_2$. Aus Dibrompyridin beim Erhitzen mit alkoholischem Kali neben dem Monoäthyläther, oder nahezu allein bei Einwirkung von Natriumäthylat (Weidel und Blau [3]). Die Trennung beider Aether siehe oben. Die Reinigung des Diäthyläthers geschieht durch Ueberführung in das Quecksilberdoppelsalz und schliesslich durch Destillation des aus demselben wiedergewonnenen Aethers im Wasserstoffstrome.

Nahezu farblose, ölige Flüssigkeit, von schwachem pyridinähnlichem Geruch und brennendem Geschmack. Siedepunkt (unter Zersetzung) 242 bis 246° bei einem Druck von 749,9 mm. Schwerer als Wasser und darin kaum löslich.

---

[1]) M. 6, 651 ff. u. B. (1885) 18, 633. — [2]) M. 6, 659 u. B. (1885) 18, R. 633. — [3]) M. 6, 652 f. u. 663; B. (1885) 18, 633.

Bildet mit Säuren zerfliessliche Salze. Spaltet beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure Jodäthyl ab und bildet Dioxypyridin.

Platindoppelsalz, $[C_5H_3N(OC_2H_5)_2 . HCl]_2 . PtCl_4$. Feine, seideglänzende, chromgelbe Nädelchen.

Quecksilberdoppelsalz, $C_5H_3N(OC_2H_5)_2HCl . HgCl_2$. Feine, schwach glänzende, farblose Krystalle.

Zu den Dioxypyridinen gehört ferner das Glutazin, $C_5H_6N_2O_2$ (1-, 5-Dioxy-3-amidopyridin oder 1-, 5-Diketo-3-imidopiperidin):

$$\begin{array}{c} C.NH_2 \\ HC \quad CH \\ (OH)C \quad C(OH) \\ N \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{c} C{=}NH \\ H_2C \quad CH_2 \\ OC \quad CO \\ NH \end{array}$$

Bildet sich beim Erhitzen von β-Oxyamidoglutaminsäureäther, $C(OH)(NH_2)\!<\!\begin{smallmatrix}CH_2 . CONH_2 \\ CH_2CO_2C_2H_5\end{smallmatrix}$ (aus Acetondicarbonsäureäther und Ammoniak), mit Alkalicarbonatlösung nach der Gleichung:

$$\begin{array}{c} CNH_2.OH \\ H_2C \quad CH_2 \\ OC \quad CO \\ HNH \quad OC_2H_5 \end{array} = \begin{array}{c} CNH \\ H_2C \quad CH_2 \\ OC \quad CO \\ NH \end{array} + C_2H_6O + H_2O$$

(v. Pechmann und Stokes[1]).

Farblose, rectanguläre Tafeln oder Bündel von zugespitzten Krystallen mit gezähnten Ecken. Aus alkalischer Lösung durch Säuren als sandiges Pulver gefällt (zeigt häufig grünliche oder gelbliche Färbung). Schmelzpunkt 300° (unter Zersetzung). In Wasser löslich, unlöslich in allen anderen neutralen Lösungsmitteln und in Essigsäure. Reagirt sauer. Treibt Kohlensäure aus den Carbonaten aus und bildet leicht zersetzliche Salze, die auch durch Kohlensäure in der Kälte zerlegt werden. Die neutrale Lösung des Glutazins wird durch Eisenchlorid tiefroth gefärbt; die Lösung wird beim Erwärmen dunkelgrün (charakteristisch). In kalten verdünnten Mineralsäuren ohne Zersetzung löslich unter Bildung von Salzen; beim Erhitzen mit Salzsäure bildet es Trioxypyridin, mit Schwefelsäure erhitzt Trioxypyridinanhydrid. Wird zu der sauren Lösung Bromwasser hinzugefügt, so entsteht zunächst ein gelber krystallinischer, beim Erwärmen dunkelgrün werdender Niederschlag; der gelbe Körper löst sich auf weiteren Zusatz von Brom wieder auf und es scheiden sich farblose Nadeln von Pentabromacetylacetamid, $CBr_3COCBr_2CONH_2$ (Schmelzpunkt 148°), ab.

Salzsaures Glutazin, $C_5H_6N_2O_2 . HCl + H_2O$. Farblose Prismen, durch Wasser zersetzt.

Schwefelsaures Glutazin. Farblose Prismen.

---

[1]) B. (1885) **18**, 2290 u. B. (1886) **19**, 2694.

Salze: Die in Wasser leicht löslichen Salze des Natriums, Ammoniums und Baryums färben sich an der Luft schnell grün; es bildet sich ein unlöslicher dunkelgrüner Körper, der von Alkalien mit Purpurfarbe aufgenommen wird.

Glutazinsilber, $C_5H_5O_2N_2Ag$. Farblose Blättchen.

Monoacetylglutazin, $C_5H_5(C_2H_3O)N_2O_2$. Beim Erhitzen von Glutazin mit Acetylchlorid entsteht salzsaures Monoacetylglutazin, das durch Umsetzung mit Natriumacetat in die freie Acetverbindung übergeführt wird (v. Pechmann und Stokes[1]).

Kleine glänzende, farblose Tafeln (häufig mit einem Stich ins Grünliche); Schmelzpunkt 285 bis 290° (von 230° ab sich dunkel färbend). In Wasser löslich. Die Lösung wird durch Eisenchlorid in der Kälte nicht oder nur schwach braun, beim Erhitzen glänzend violett gefärbt. Schwer in Säuren, in Alkalien aber als einbasische Säure leicht löslich.

Salze: $(NH_4).C_5H_4(C_2H_3O)N_2O_2 + H_2O$. Durchscheinende, sechsseitige Platten. — Ag A unbeständig. — $Ba(A)_2$, in Wasser löslich.

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Glutazin entsteht eine Anzahl von Verbindungen, welche gut charakterisirt sind, deren Zusammensetzung aber noch nicht unzweifelhaft festgestellt ist (v. Pechmann und Stokes[2]).

1) 2-, 4-Dichlor-1-5-dioxy-3-amidopyridin (?), $C_5H_4N_2Cl_2O_2$. Farblose Nadeln. Schmelzpunkt 241,5°. In Wasser, Säuren und Alkalien löslich. Durch Bromwasser krystallinisch gefällt.

Dichlor-1?-diäthoxy-3-amidopyridin, $C_5H_2N_2Cl_2(OC_2H_5)_2$. Entsteht bei längerem Erhitzen von Tetrachloramidopyridin mit Natriumäthylat auf 190° neben Dichloroxyäthoxyamidopyridin (s. u.).

Farblose Nadeln. Schmelzpunkt 98°. Sublimirbar. Unlöslich in Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren. Färbt sich beim Kochen mit Eisenchlorid roth.

Dichlor-1-oxyäthoxy-3-amidopyridin, $C_5H_2N_2Cl_2(OH)(OC_2H_5)$. Aus Tetrachloramidopyridin und Natriumäthylat neben dem Diäthyläther (s. o.); aus Trichloroxyamidopyridin beim Erhitzen mit Natriumäthylat und aus dem Diäthyläther durch theilweise Verseifung mittelst Natriumäthylat bei 190°.

Spröde, flache Nadeln. Schmelzpunkt 161,5°. Sublimirbar. In Wasser schwer löslich. Löslich in Alkalien, unlöslich in Säuren.

Na A. Glänzende, rhombische Tafeln.

2) 1-, 2-, 4-Trichlor-5-oxy-3-amidopyridin, $C_5H_3N_2Cl_3O$. Entsteht auch bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf β-Oxyamidoglutaminsäureäthyläther.

Farblose Nadeln. Schmelzpunkt 282°. Sublimirbar. In Wasser löslich, wird durch Eisenchlorid beim Kochen roth gefärbt. Löslich auch in concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure; wird aus diesen Lösungen durch Wasser wieder gefällt. Einbasische Säure; zersetzt Carbonate.

Na A. Krystallwasserhaltige Nadeln.

---

[1]) a. a. O., S. 2700. — [2]) B. (1885) 18, 2291; (1886) 19, 2710.

Trichloräthoxyamidopyridin, $C_5H_2N_2Cl_3(OC_2H_5)$. Aus dem Natriumsalz und Jodäthyl; oder beim Erhitzen des Tetrachloramidopyridins (s. u.) mit Natriumäthylat.

Farblose Nadeln. Schmelzpunkt 83°. Sublimirbar. Wird durch Salzsäure in Chloräthyl und Trichloroxyamidopyridin zerlegt.

3) 1-, 2-, 5-Trichlor-3-amidopyridin, $C_5H_3N_2Cl_3$. Verfilzte, zarte, farblose Nadeln. Schmelzpunkt 157,5°. Sublimirbar. Löslich in Alkohol und verdünnter Salzsäure; nicht löslich in Alkalien. Giebt mit Bromwasser bei 223° schmelzende Nadeln (Monobromtrichloramidopyridin?)

4) 1-, 2-, 4-, 5-Tetrachlor-3-amidopyridin, $C_5H_2N_2Cl_4$. Farblose, dünne Blättchen oder fast cubische Krystalle. Schmelzpunkt 212°; sublimirbar. Unlöslich in Wasser, Alkalien und Salzsäure; löslich in concentrirter Schwefelsäure und in Alkohol.

Wird durch Jodwasserstoff in ein Gemenge von Pyridin und chlorhaltigen Verbindungen umgewandelt. Giebt beim Erhitzen mit Natriumäthylat Trichloräthoxyamidopyridin (s. o.).

Auch hier wird, wie man annehmen muss, wieder ein in der Orthostellung zum Stickstoff des Pyridinkerns befindliches Chloratom zuerst angegriffen und durch Aethoxyl ersetzt.

3) Trioxypyridine.

Von den sechs, der Theorie nach möglichen isomeren Trioxypyridinen sind bisher nur zwei dargestellt: die Pyromekazonsäure von Ost [wahrscheinlich das 1-, 3-, 4-Trioxypyridin (s. u.) und das 1-, 3-, 5-Trioxypyridin von v. Pechmann], für welches diese Stellung der drei Sauerstoffatome aus seiner Darstellung aus dem Glutazin folgt. Diese Verbindung ist mithin das symmetrische Trioxypyridin und entspricht dem Phloroglucin, $C_6H_3(OH)_3$, nicht nur in seiner analogen Zusammensetzung, sondern auch in seinem Verhalten, unter anderem darin, dass es einerseits sich wie ein Phenol, andererseits wie ein Keton verhält (bildet ein Oxim).

1. Trioxypyridin (Pyromekazonsäure), $C_5H_2N(OH)_3$. Entsteht bei achttägiger Behandlung von Oxypyromekazonsäure (Tetraoxypyridin), $C_5HN(OH)_4$, mit Zinn und Salzsäure in der Wärme (Ost[1]), oder durch Reduction mit Jodwasserstoff (Ost[2]); aus Pyromekazon (Trioxypyridinchinon?), $C_5H_2N(OH)O_2$, beim Behandeln mit schwefliger Säure (Ost[3]), und aus Oxykomenaminsäure (Trioxypicolinsäure), $C_5HN(OH)_3COOH$, beim Erhitzen über 150° (Ost[4]).

Gut ausgebildete rhombische Täfelchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. Giebt mit Eisenchlorid und Eisenoxydsalzen eine intensiv

---

[1]) J. pr. Ch. [2] 19, 203. — [2]) Ibid. 27, 257 u. ff. — [3]) Ibid. 262. — [4]) Ibid. 265.

indigoblaue Färbung. Reagirt sauer. Die Salze oxydiren sich sehr rasch an der Luft. Reducirt Silberlösung.

Giebt mit Chlorbaryum und Ammoniak einen arfblosen Niederschlag, welcher allmälig kornblumenblau wird. Leicht löslich in concentrirten Säuren, dabei wenig beständige Salze bildend. — Durch Salpetersäure (in ätherischer Lösung) wird Pyromekazonsäure in ein Chinon, das Pyromekazon, übergeführt, in essigsaurer Lösung entsteht das Nitropyromekazon (s. u.).

Salzsaure Pyromekazonsäure, $C_5H_5NO_3.HCl + H_2O$. Kleine Nadeln; scheidet auf Zusatz von Wasser sofort freie Pyromekazonsäure aus.

Diacetylpyromekazonsäure, $C_5H_2N(OH)(C_2H_3O)_2$. Prismen. Schmelzpunkt 153 bis 155°.

Brompyromekazonsäure, $C_5HNBr(OH)_3$. Durch Bromirung der Pyromekazonsäure. Nadelförmige Krystalle. Zeigt gegen Eisenchlorid, ammoniakalische Chlorbaryumlösung und Silberlösung das gleiche Verhalten wie die Pyromekazonsäure.

Die Ueberführbarkeit der Pyromekazonsäure in ein Chinon, das Pyromekazon, welches in seinem ganzen Verhalten dem Benzolchinon ähnelt, lässt darauf schliessen, dass in diesem Trioxypyridin zwei der Hydroxylgruppen wie in dem Hydrochinon in der Parastellung zu einander sich befinden; dieselben müssen also die α- und β'-(1-, 4-)-Stellung, oder, was identisch wäre, die α'- und β-Stellung einnehmen. Die dritte Hydroxylgruppe kann die zweite α-Stellung (α' bezw. α nach obigen Annahmen) nicht einnehmen, da die Pyromekazonsäure auch aus der Oxykomenaminsäure, einer Trioxypicolinsäure, entsteht, in welcher die zweite α-Stellung von der Carboxylgruppe eingenommen wird. Es bleibt also für die dritte Hydroxylgruppe nur die β- oder die γ-Stellung übrig. Aus folgenden Gründen wird die γ-Stellung wahrscheinlich. Die Komensäure, $C_5H_2(OH)O_2COOH$, aus welcher die Pyromekazonsäure erhalten wird, kann in Komansäure, $C_5H_3O_2COOH$, übergeführt werden. Diese Säure wandelt sich bei der Einwirkung von Ammoniak in eine Oxypicolinsäure um, welche beim Erhitzen unter Abspaltung von Kohlensäure in γ-Oxypyridin übergeführt wird. Es tritt also hier bei der Schliessung des Pyridinringes die Hydroxylgruppe in die γ-Stellung ein und es wird demnach höchst wahrscheinlich, dass auch bei der Entstehung der Pyromekazonsäure aus Komensäure eine Hydroxylgruppe in die γ-Stellung tritt.

Demnach ist die Pyromekazonsäure[1]) das α-γ-β'- oder 1-, 3-, 4-Trioxypyridin:

```
          C(OH)
        /     \\
(OH)C          CH
     ||         |
   HC          C(OH)
        \\     /
          N
```

[1]) Vergl. v. Pechmann und Stokes, B. (1886) 19, 2710.

Nitropyromekazonsäure [Nitro-trioxypyridin (?)], $C_5HN(NO_2)(OH)_3$ (?). Entsteht durch Reduction des Nitropyromekazons (Nitrotrioxypyridinchinon), $C_5HN(NO_2)(OH)O_2$, beim Erhitzen mit Wasser oder beim Behandeln mit schwefliger Säure (Ost[1]).

Goldgelbe Blättchen. Giebt mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung. Stark sauer.

Natronsalz: $C_5H_3N_2O_5Na$. Gelbe, nadelförmige Krystalle.

Pyromekazon (Trioxypyridinchinon), $C_5H_2N(OH)O_2$. Durch Oxydation der Pyromekazonsäure, $C_5H_2N(OH)_3$, mittelst Salpetersäure (in ätherischer Lösung) entstehend (Ost[2]).

Ziegelrothes Pulver. In Wasser löslich; giebt mit Eisenchlorid keine Färbung, mit Chlorbaryum und Ammoniak aber einen carminrothen Niederschlag. Pyramekazon verbindet sich mit Methyl- und Aethylalkohol zu Doppelverbindungen: $C_5H_3NO_3.CH_4O$ und $C_5H_3NO_3.C_2H_6O$. Farblose Nadeln.

Wird durch schweflige Säure reducirt und in Pyromekazonsäure umgewandelt. Färbt die Epidermis (ähnlich wie Benzolchinon). intensiv schmutzigviolett und zeigt dabei einen höchst unangenehmen, jodähnlichen Geruch. Aus wässeriger Lösung scheiden sich nach mehrtägigem Stehen glänzende Octaëder, wahrscheinlich ein Hydrat, $C_5H_5NO_4$, aus.

Nitropyromekazon (Nitrotrioxypyridinchinon), $C_5HN(OH)O_2(NO_2) + H_2O$. Entsteht bei Einwirkung von Salpetersäure auf eine Lösung von Pyromekazonsäure in Eisessig (Ost[2]). In Wasser leicht lösliche, farblose Prismen. Giebt reducirt Nitropyromekazonsäure (s. d.).

2. Trioxypyridin, $C_5H_2N(OH)_3$. Glutazin, $C_5H_6N_2O_2$ (s. d.), wird beim Erhitzen mit Salzsäure nach folgender Gleichung in Trioxypyridin übergeführt:

$$C_5H_6N_2O_2 + HCl + H_2O = C_5H_5O_3N + NH_4Cl$$

(v. Pechmann und Stokes[3]). Um eine weitere Zersetzung des entstandenen Trioxypyridins zu vermeiden, muss nur drei bis vier Minuten gekocht und die Lösung möglichst schnell auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht werden.

Aus dem entstandenen salzsauren Salze, das durch Ausziehen mit Alkohol vom Salmiak befreit, wird durch Versetzen mit der berechneten Menge Aetznatron das Trioxypyridin ausgeschieden.

Entsteht ferner durch Wasseraufnahme aus dem Trioxypyridinanhydrid.

Schweres, gelbliches, sandiges Pulver (kleine Prismen oder Nadeln). Beim Erhitzen auf 100° langsam tiefer gelb werdend, bei 220 bis 230° unter Wasserabspaltung sich orange färbend und aufschwellend. Leicht löslich in heissem Wasser, unlöslich in allen anderen neutralen Lösungsmitteln. Giebt mit Eisenchlorid tiefrothe Färbung, die nach einiger Zeit

[1]) J. pr. Ch. (N. F.) 27, 262; B. (1881) 14, R. 1408. — [2]) Ibid. 259 und 29, 66; B. (1881) 14, 1408 R. — [3]) B. (1886) 19, 2701.

oder beim Erwärmen gelb wird. Baryumchlorid und Ammoniak rufen keinen Niederschlag hervor (vergl. die isomere Pyromekazonsäure). Stark sauer reagirend; treibt Kohlensäure aus den Carbonaten schon in der Kälte aus. Einbasisch. Die wässerigen Lösungen der Alkali- und Erdalkalisalze färben sich an der Luft schnell dunkelgrün. Giebt Salze auch mit Säuren. Wird durch Bromwasser nicht gefällt, es entsteht dabei Pentabromacetylacetamid, $CBr_3CO.CBr_2CONH_2$. Beim Erhitzen mit Ammoniumacetat wird es in Glutazin zurückverwandelt. Vereinigt sich mit Hydroxylamin und mit Phenylhydrazin (s. u.). Durch Erhitzen mit Zinkstaub wird es in Pyridin umgewandelt.

Die 1-, 3-, 5-Stellung der drei Sauerstoffatome in dem Trioxypyridin folgt aus seiner Bildungsweise (vergl. o.).

Salzsaures Trioxypyridin. Leicht lösliche Nadeln.

Ammoniumsalz. Dicke Prismen.

1-5-Diketo-3-ox-imidopiperidin, $C_5H_5N(O_2)(NOH) + H_2O$. Dieses Monoxim des Trioxypyridins (s. o.) bildet sich beim Erwärmen des letzteren mit Hydroxylaminchlorhydrat und bei Einwirkung von Hydroxylamin auf Glutazin:

$$C_5H_5NO_2(NH) + NH_3O = C_5H_5NO_2(NOH) + NH_3$$

(v. Pechmann und Stokes[1]).

Farbloses, sandiges Pulver (durchscheinende, sechsseitige Tafeln). Schmelzpunkt 194 bis 196° (unter Zersetzung schon von 150° an dunkel werdend). Die wässerige Lösung röthet sich schnell. Wird in der Kälte durch Eisenchlorid nicht verändert; beim Erhitzen braun getrübt. In Alkalien leicht löslich und aus diesen Lösungen durch Säuren wieder fällbar. Wird das Oxim in Sodalösung gelöst, so tritt allmälig eine blaue Farbe auf, die beim Erhitzen durch Braun in Roth umschlägt. Wird von sehr verdünntem Ammoniak mit gelbrother Farbe gelöst, die beim Erhitzen in ein glänzendes, intensives Purpurroth sich umwandelt. Giebt mit starken Säuren wenig beständige Salze. Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure wieder in Trioxypyridin und Hydroxylamin zerfallend. Eine zweite Oximgruppe kann nicht eingeführt werden.

Salzsaures Salz. Durch Wasser zerlegbare rhombische Platten.

Triketopiperidinphenylhydrazon, $C_5H_5N(O_2)N_2HC_6H_5$. Aus Trioxypyridin oder Glutazin und Phenylhydrazin (v. Pechmann und Stokes). Farblose Tafeln. Schmelzpunkt 230° (von 220° an sich dunkel färbend). Löslich in Alkalien.

Trioxypyridinanhydrid, $C_{10}H_8O_5N_2$. Bei Einwirkung von siedender, verdünnter Schwefelsäure auf Glutazin sich bildend, und durch Ueberführung in das saure Baryumsalz und Zerlegung des letzteren mittelst Salzsäure zu isoliren (v. Pechmann und Stokes).

Fleischfarbene, mikroskopische Prismen. Sehr beständig; erst bei hoher Temperatur unter Zersetzung schmelzend. Langsam löslich in

[1]) B. (1886) 19, 2703.

siedendem Wasser; in anderen neutralen Lösungsmitteln und in Eisessig unlöslich. Leicht löslich in überschüssigem Alkali; zersetzt lösliche Carbonate schon in der Kälte. Zeigt Neigung, bei Gegenwart eigener oder fremder Salze, nicht aber im reinen Zustande zu gelatiniren. Wandelt sich beim Verdampfen der wässerigen Lösung in Trioxypyridin um. Hydroxylamin ist ohne Einwirkung; Ammoniumacetat bildet das saure Ammoniumsalz.

Salzsäures Salz. Nadeln. Wird durch Wasser zersetzt.

Die wässerigen Lösungen der neutralen Alkali- und Erdalkalisalze werden durch Kohlensäure nicht zerlegt, durch Essigsäure in saure Salze übergeführt.

Salze: $NaC_{10}H_7O_5N_2$. Gelbe Prismen. — $(NH_4)C_{10}H_7O_5N_2$. Gelb. — $Ba(C_{10}H_7O_5N_2)_2 + 4H_2O$. Gelbes Pulver oder schmale gelbe Prismen. — $BaC_{10}H_6O_5N_2$.

4) Tetraoxypyridine.

Nur ein Tetraoxypyridin ist bekannt.

Tetraoxypyridin (?) (Oxypyromekazonsäure), $C_5HN(OH)_4$. Wenn salpetrige Säure in eine ätherische Lösung der Pyromekonsäure, $C_5H_4O_3$, eingeleitet wird, entsteht Nitrosodipyromekonsäure, $C_5H_3(NO)O_3 . C_5H_4O_3$, in Form eines citronengelben Niederschlages. Diese wenig beständige Nitrosoverbindung wird durch Wasser und Weingeist oder leichter durch reducirende Mittel, wie schweflige Säure, in eine Doppelverbindung von der Formel $C_5H_5NO_4 + C_5H_4O_3$ übergeführt, welche beim Kochen mit Chloroform in Oxypyromekazonsäure und Pyromekonsäure zerlegt wird; die letztere geht in Lösung, die erstere bleibt ungelöst zurück (Ost[1]).

Aus wässeriger Lösung wasserfrei (kurze, dicke Prismen) mit 1 Mol. (Nadeln) oder mit 2 Mol. Krystallwasser (Nadeln) krystallisirend. Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol; unlöslich in Chloroform. Verhält sich wie eine einbasische Säure. Durch überschüssige Alkalien rasch unter Bildung unbeständiger, blauer Niederschläge sich zersetzend. Giebt aber auch Salze mit Säuren. Giebt mit Eisenchlorid intensive, schmutzigviolette Färbung. Wird durch Zinn und Salzsäure oder durch Jodwasserstoffsäure zu Pyromekazonsäure reducirt. Die freie Säure reducirt Silberlösung.

Oxypyromekazonsäure-Pyromekonsäure, $C_5H_5NO_4 . C_5H_4O_3$. Spitzwinklige, monokline Tafeln. In Wasser löslich. Beim Erhitzen auf 120° oder beim Erhitzen mit Chloroform in Oxypyromekazonsäure und Pyromekonsäure zerfallend.

Salzsaure Oxypyromekazonsäure, $C_5H_5NO_4 . HCl$. Harte Krusten, durch Wasser leicht zersetzt.

Salze: $Na . C_5H_4NO_4 . C_5H_5NO_4$. Feine Nädelchen, schwer löslich in kaltem Wasser (Ost).

$K . C_5H_4NO_4 . C_5H_4NO_4$.

---

[1]) J. pr. Ch. (N. F.) **19**, 190; **27**, 273; B. (1879) **12**, 1136.

$Ca(C_5H_4NO_4)_2$. Amorpher Niederschlag, beim Erhitzen krystallinisch werdend.

Oxypyromekazonsaures Thallium, $Tl(C_{10}H_8N_2O_8)$. Schwer lösliche Nadeln.

5) Oxyderivate der homologen Pyridinbasen.

1. **Dioxypicolin** (Methyloxypyridon, $C_5H_3(CH_3)NO(OH)$. Komenaminsäure, $C_5H_2N(OH)_2COOH$, wird beim Behandeln mit Chlorphosphor in ein gechlortes Derivat, $C_5H_3Cl_3N.COCl$, übergeführt, das, mit Zinn und Salzsäure behandelt, Methyloxypyridin bildet [Ost[1]), Bellmann[2])].

Grosse rhombische Prismen (krystallwasserfrei) oder lange Säulen mit 1 Mol. Krystallwasser. In Wasser löslich. Wird durch Eisenchlorid rothviolett gefärbt, wie die Komenaminsäure.

Reagirt fast neutral. Giebt eine nicht krystallisirende Acetylverbindung. Bildet mit Säuren Salze; scheidet sich aber aus alkalischer Lösung unverändert aus. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Wird durch Fünffachchlorphosphor in Hexachlorpicolin übergeführt; und beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure zu Picolin reducirt.

Salzsaures Methyloxypyridon, $C_6H_7NO_2.HCl$. Feine, lange Nadeln.

Phosphorsaures Methyloxypyridon, $C_6H_7NO_2.H_3PO_4$. Entsteht zunächst bei der Einwirkung von Chlorphosphor auf Komenaminsäure. Weisse, warzenförmige Aggregate.

Brommethyloxypyridon, $C_6H_6BrNO_2$. Kleine, glänzende Blättchen, schwer löslich in Wasser. Mit Eisenchlorid entsteht eine rothviolette Färbung. Reducirt gleichfalls Silberlösung.

2. **Lutidon**, $C_5H_3ON(CH_3)_2 + 3H_2O$. α-α'-Dimethylpyridon. Entsteht beim Erhitzen der Lutidondicarbonsäure, $C_5(CH_3)_2ONH(COOH)_2$ (s. S. 153), auf 270 bis 290° (Conrad und Guthzeit[3]); sowie beim Erhitzen von Dehydracetsäure, $C_8H_8O_4$, mit wässerigem Ammoniak [Haitinger[4]); vergl. auch W. H. Perkin[5]); Conrad und Guthzeit[6])]. Glänzende Nadeln oder durchsichtige, grosse Krystalle, leicht verwitternd. Schmilzt wasserfrei bei 225°; Siedepunkt 349 bis 351°. Giebt mit Brom behandelt: $C_7H_7NOBr_2$; mit Phosphorpentachlorid: γ-Chlorlutidin (s. S. 90); mit Phosphorpentasulfid: Thiolutidin, C_7H_9NS. Schmelzpunkt 210 bis 215°.

$(C_7H_9ON.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Blättchen. Schmelzpunkt 224 bis 225°. $(C_7H_9ON)_2H_2Cr_2O_7$. Gelbrothe Prismen. Schmelzpunkt 125°. $(C_7H_9ON).C_6H_2(NO_2)_3OH$. Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 219 bis 220°.

Phenyllutidon, $C_5H_2O(CH_3)_2N.C_6H_5$. Entsteht beim längeren Erhitzen von Phenyllutidondicarbonsäure, $C_5(CH_3)_2ON.C_6H_5.(COOH)_2$ (s. S. 154), auf 270° (Conrad und Guthzeit[7]), sowie beim Erhitzen von Dehydracetsäuremethylester, $C_9H_{10}O_4$, mit Anilin (W. H. Perkin[5]).

---

[1]) J. pr. Ch. (N. F.) 27, 258; 29, 66; B. (1883) 16, 1373. — [2]) J. pr. Ch. (N. F.) 29, 14; B. (1884) 17, R. 106. — [3]) B. (1887) 20, 156. — [4]) B. (1885) 18, 452 u. M. 6, 104. — [5]) B. (1885) 18, 682. — [6]) B. (1887) 20, 159. — [7]) B. (1887) 20, 161.

3. **Pseudolutidostyril**, $C_5H_3ON(CH_3)_2$

```
          C.CH3
        /      \
     HC          CH
      |          |
  CH3.C          CO
        \      /
          NH
```

Methylpseudolutidostyril, $C_5H_2ON(CH_3)_3$ (s. d.), wandelt sich bei längerem Erhitzen mit Salzsäure unter Abspaltung einer Methylgruppe in Pseudolutidostyril um (Hantzsch[1]).

Entsteht ferner beim Erhitzen der Pseudolutidostyrilcarbonsäure $C_8H_9NO_3$ (aus Amidoacetessigester) auf 300° (Collie[2]).

Glänzende, lange Nadeln (aus Alkohol) oder feine weiche Fasern (aus Wasser). Schmelzpunkt 180°. Siedepunkt 303 bis 305°. Reagirt neutral. Verbindet sich mit Säuren und mit Basen (löslich in Alkalien). Wird beim Erhitzen mit Natriummethylat und Jodmethyl wieder in Methylpseudolutidostyril zurückverwandelt. Giebt beim Erhitzen des salzsauren Salzes mit Zinkstaub α-γ-Lutidin.

Salzsaures Pseudolutidostyril, $C_7H_9ON.HCl + 2H_2O$. Kurze, dicke Prismen.

Platinchloriddoppelsalz, $(C_7H_9ON.HCl)_2.PtCl_4$. Kurze, säulenartige Krystalle von bräunlicher Farbe.

Kaliumsalz. Silberglänzende Flittern.

4. **Methylpseudolutidostyril**, $C_5H_2ON(CH_3)_3$. Das Jodmethylat des Collidindicarbonsäureäthers, $C_5N(CH_3)_3(CO_2C_2H_5)_2.CH_3J$, wird durch Alkalien in eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{11}H_{13}O_4N$, das „Methyldicarbocollidyliumdehydrid", umgewandelt, welches beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure auf 180° in das Methylpseudolutidostyril übergeht. Diese Reaction, bei welcher zuerst wohl aus dem Methyljodid des Aethers das „Methyldicarbocollidyliumhydrat", $C_5N(CH_3)_3(CO_2H)_2.CH_3.OH$, entsteht, kann durch folgende Endgleichung wiedergegeben werden:

```
             CH3                                CH3
              |                                  |
              C                                  C
            /   \                              /   \
[COO]HC            C-CO[O]H            HC            C-H
      |            |            =       |            |
  CH3-C            [C-CH3]          CH3-C            CO + CO2 + CH3COOH
            \   /                              \   /
              N                                  N
            /   \                                |
         CH3    [OH]                            CH3
```

(Hantzsch[3]).

Das Auftreten von Essigsäure ist nur so zu erklären, dass sich vorübergehend der Pyridinring löst und dann wieder schliesst.

---

[1]) B. (1884) 17, 2904. — [2]) B. (1887) 20, 445. — [3]) B. (1884) 17, 10[illegible]9 und 2903.

Aeusserst zerfliessliche Krystalle. Schmelzpunkt 90 bis 92° (wegen der hygroskopischen Eigenschaften des Pseudolutidostyrils nicht scharf zu bestimmen, und häufig deswegen erheblich niedriger gefunden). Siedepunkt 292°. In reinem Zustande geruch- und geschmacklos. Wird durch concentrirte Kalilauge aus wässeriger Lösung gefällt. Bei starkem Erhitzen mit Kalilauge wird Methylamin abgespalten. Neutral reagirend. Bildet mit Mineralsäuren sauer reagirende Salze von der Formel $(C_8H_{11}NO)HX$, die durch Ammoniak und kohlensaure Alkalien wieder zerlegt werden, auch leicht freiwillig einen Theil ihrer Säure verlieren und dann basische Salze von der Formel $(C_8H_{11}NO)_2HX$ bilden. Geht beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure in Pseudolutidostyril über (s. oben). Wird durch Kaliumpermanganat zu Methyloxaminsäure, $CO(NHCH_3).COOH$, oxydirt. Hieraus ergiebt sich, dass die eine Methylgruppe mit dem Stickstoff in Verbindung ist.

$C_8H_{11}NO . HCl + \frac{1}{2}H_2O$. Lange, luftbeständige Nadeln.

Methylpseudolutidostyrilchloroplatinat, $(C_8H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4 + 2C_2H_6O$ (aus Alkohol). Kleine, gelbe Nadeln; aus wässeriger Lösung umkrystallisirt, zeigen sie die Zusammensetzung $(C_8H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Geht beim Erhitzen mit Wasser in ein basisches Salz, $(C_8H_{11}NO)_4H_2PtCl_6$, über (hellrothe Nadeln).

$(C_8H_{11}NO)_2HJ$. Feine, gelbe Nadeln.

Goldchlorid fällt aus der wässerigen Lösung der Base ein schnell erstarrendes Oel.

Dichlormethylpseudolutidostyril, $C_8H_9Cl_2NO$. Entsteht bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid oder von Chlor auf Methylpseudolutidostyril. Nadeln. Schmelzpunkt 187°.

Dibrommethylpseudolutidostyril, $C_8H_9Br_2NO$. Bei der Einwirkung von Bromwasser auf Methylpseudolutidostyril erhalten. Weisse Flitter. Schmelzpunkt 173°. In Wasser schwer löslich. Ohne basische Eigenschaften.

Nitromethylpseudolutidostyril, $C_8H_{10}(NO_2)NO$. Entsteht beim Kochen von Methylpseudolutidostyril mit verdünnter Salpetersäure. Gelbe Nädelchen. Schmelzpunkt 161°. Unlöslich in Wasser und in Alkalien; löslich in concentrirter Salzsäure.

5. Oxyäthyllutidin, $C_5H_2N(CH_3)_2OC_2H_5$. Entsteht beim Erhitzen von Acetessigester mit Chlorzinkammoniak auf 100° (Canzoneri und Spica[1]) Flüssigkeit. Siedepunkt 245 bis 247°.

Nitrile der Pyridinreihe.

Von Nitrilen der Pyridinreihe ist bisher nur ein einziges bekannt, das nach einer der Bildungsweise der aromatischen Nitrile entsprechenden Methode durch Destillation von pyridinsulfosaurem Natron mit Cyankalium erhalten wird. Dasselbe besitzt noch basische Eigenschaften und bildet mit Säuren zunächst Salze; beim Erhitzen mit Salzsäure aber wird es verseift und in die entsprechende Carbonsäure übergeführt.

[1]) Gazz. chim. 16, 449 u. B. (1887) 20, R. 219.

β-Cyanpyridin, $C_5H_4N.CN$. Entsteht bei der Destillation von pyridinsulfosaurem Natron mit Cyankalium (O. Fischer[1]).

Weisse Nadeln oder zolllange, glänzende Prismen (aus Pyridin). Schmelzpunkt 48 bis 49°; schon bei gewöhnlicher Temperatur merklich flüchtig. Besitzt noch basische Eigenschaften. Wird beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure leicht verseift und in Nicotinsäure oder *β*-Pyridinmonocarbonsäure übergeführt.

Salzsaures Cyanpyridin. Farblose Nadeln.
Platinchloriddoppelsalz. Hellgelbe Nadeln.

Die Pyridincarbonsäuren.

1. Pyridinmonocarbonsäuren.

Die Pyridincarbonsäuren können nach einer allgemeinen Reaction durch Oxydation der Homologen des Pyridins mittelst Kaliumpermanganat oder durch andere Oxydationsmittel erhalten werden. Hierbei gehen die einfach substituirten Pyridinbasen von der allgemeinen Formel $C_5H_4N.C_xH_y$ in Pyridinmonocarbonsäuren über — diejenigen Basen, in welchen die Seitenkette mehr als ein Kohlenstoffatom enthält, unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlenstoff. Die mehrfach substituirten Homologen des Pyridins können dagegen durch Oxydation entweder in homologe Pyridinmonocarbonsäuren oder durch gleichzeitige Oxydation aller Seitenketten in Pyridinpolycarbonsäuren übergeführt werden. Diese letzteren können beim Erhitzen für sich allein oder mit Wasser oder Eisessig in Pyridinmonocarbonsäuren sich umwandeln, und gilt hierbei die Regel, dass die in der Orthostellung zum Stickstoff stehenden Carboxylgruppen zuerst Kohlensäure abspalten. Wiederholt sich die Kohlensäureabspaltung bei den Pyridinmonocarbonsäuren, so entsteht Pyridin.

Die Pyridincarbonsäuren zeigen in ihrem Verhalten eine grosse Aehnlichkeit mit den Amidosäuren der aromatischen Reihe, sofern sie sich sowohl mit Säuren wie mit Basen zu Salzen zu vereinigen vermögen. Indessen verschwinden die basischen Eigenschaften mit der Zunahme der Anzahl der Carboxylgruppen. Die Oxypyridincarbonsäuren beanspruchen ein erhöhtes Interesse, weil sie zum Theil auf synthetischem Wege gewonnen werden können. Die drei Pyridinmonocarbonsäuren sind bekannt; ihre Constitution folgt aus derjenigen der entsprechenden Phenylpyridine, welche durch Oxydation bez. in Picolinsäure, Nicotinsäure und Isonicotinsäure übergeführt werden können (vergl. S. 222 ff.).

1. Picolinsäure, $C_5H_4N.COOH$ (*α*-Pyridinmonocarbonsäure). Entsteht bei der Oxydation von *α*-Methylpyridin (*α*-Picolin) mit übermangansaurem Kalium [Weidel[2]), Ost[3]), Goldschmidt und Constam[4]), Lange[5])]; ferner durch Oxydation des *α*-Aethylpyridins (Ladenburg[6]),

---

[1]) B. (1882) **15**, 62. — [2]) B. (1879) **12**, 1992. — [3]) J. pr. Ch. (N. F.) **27**, 286 u. B. (1883) **16**, 1375. — [4]) Ibid. 2979. — [5]) B. (1885) **18**, 3439. — [6]) Ibid. 2962.

des α-Normalpropylpyridins (Conyrins) (A. W. Hofmann [1]) und des α-Isopropylpyridins (Ladenburg [2]), sowie des α-Phenylpyridins (Skraup und Cobenzl [3]). Ferner aus α-α'-Pyridindicarbonsäure beim Erhitzen mit Eisessig auf 160° (Hantzsch [4]) und bei Reduction der Monochlorpicolinsäure, $C_5H_3ClNCOOH$ (Seyfferth [5]) und der Dichlorpicolinsäure, $C_5H_2Cl_2N$. COOH (aus Komenaminsäure) mittelst Jodwasserstoff und Eisessig (Ost [6]).

Feine, weisse, prismatische Nadeln. Schmelzpunkt 134,5 bis 136° (Weidel), 136° (Ost), 136 bis 137° (Ladenburg). Sublimirbar; theilweise schon unter 100° sich verflüchtigend. In Wasser und Alkohol leicht löslich, kaum löslich in Aether. Die wässerige Lösung wird durch Eisenvitriol schwach gelb gefärbt. Verbindet sich mit starken Mineralsäuren und mit Metallen zu Salzen (einbasische Säure). Die wässerige Lösung der Säure oder ihrer Salze giebt mit essigsaurem Kupfer einen prächtig metallisch glänzenden, blauvioletten Niederschlag (charakteristische Reaction). Beim Glühen mit Kalk zerfällt die Picolinsäure in Kohlensäure, Pyridin und kleine Mengen von Dipyridin; wird durch alkoholisches Kali glatt in Pyridin und Kohlensäure gespalten (Weidel). Mit rauchender Jodwasserstoffsäure erhitzt, bildet die Picolinsäure α-Picolin neben Ammoniak und einer nicht näher untersuchten Base; Zink und Essigsäure bilden Dipicolin. Durch Fünffach-Chlorphosphor wird die Säure in gechlorte Picoline übergeführt (Seyfferth [7]). Beim Behandeln mit Natriumamalgam entsteht Ammoniak und eine zerfliessliche Säure von der Formel $C_6H_8O_3$ (Oxysorbinsäure?).

Salzsaure Picolinsäure, $C_5H_4(COOH)N.HCl$. Entsteht beim Verdampfen einer Lösung der Picolinsäure in concentrirter Salzsäure. Grosse, farblose, stark glänzende, prismatische Krystalle.

$[C_5H_4(COOH)N.HCl]_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Orangerothe, schief prismatische Krystalle.

Salze, $(NH_4)A$. Grosse, trikline Tafeln — KA. Zerfliessliche Schuppen und Nadeln. — $Ca(A)_2 + 1\frac{1}{3}H_2O$. Feine, weisse, schwach glänzende, zu Büscheln verwachsene Nadeln. — $Ba(A)_2 + H_2O$. Prismen. — $Mg(A)_2 + 2H_2O$. Glänzende, harte Prismen. — $Cd(A)_2$. Weisse, kleine Krystalltäfelchen. — $Cu(A)_2$. Lichtblaue, violette, prächtig metallglänzende Nadeln.

Picolinsäurebetaïn, $C_5H_4.NCH_3.CO$ (N und O verbunden). Aus picolinsaurem Kalium und Jodmethyl entstehend (Hantzsch [8]). Zerfliessliche Nadeln.

$(C_7H_7NO_2HCl)_2.PtCl_4$.

Monochlorpicolinsäure, $C_5H_3ClN.COOH + H_2O$. Durch Reduction der Dichlorpicolinsäure mittelst Eisessig und Jodwasserstoffsäure erhalten (Ost [9]). Nadeln. Schmelzpunkt 168°. Sublimirbar. Verbindet sich nicht mehr mit verdünnten Mineralsäuren; bildet aber mit Metallen Salze.

$Ba(A)_2 + 2H_2O$. Kleine Blättchen.

[1] B. (1884) 17, 828. — [2] Ibid. 1676 u. B. (1885) 18, 1587. — [3] M. 4, 477. — [4] B. (1885) 18, 1748. — [5] J. pr. Ch. (N. F.) 34, 241 u. B. (1886) 19, R. 706. — [6] J. pr. Ch. (N. F.) 27, 286 u. B. (1883) 16, 1375. — [7] J. pr. Ch. (N. F.) 34, 241 u. B. (1886) 19, R. 706. — [8] B. (1886) 19, 37. — [9] J. pr. Ch. (N. F.) 27, 278 u. B. (1883) 16, 1375.

Eine zweite

Monochlorpicolinsäure, $C_5H_3ClNCOOH$, entsteht beim Kochen der durch Einwirkung von Chlorphosphor auf Picolinsäure erhaltenen gechlorten Picoline mit concentrirter Schwefelsäure (Seyfferth[1]). Krystallisirt. Schmelzpunkt 180°. Giebt mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor behandelt Picolinsäure und α-Picolin.

$Ca(A)_2 + H_2O$. Prismen.

Monochlor-β-oxypicolinsäure, $C_5H_2Cl(OH)N.COOH + H_2O$. Aus Pentachlorpicolin resp. der Dichlorpicolinsäure (aus Komenaminsäure) beim Erhitzen mit Schwefelsäure (Ost[2]).

Dicke Nadeln. Schmelzpunkt 257°. Starke Säure. Verbindet sich nicht mit Säuren. Die wässerige Lösung wird durch Eisenoxydsalze gelbroth gefärbt. Wird durch Jodwasserstoffsäure und Eisessig zu β-Oxypicolinsäure reducirt.

Salz, $Ca(A)_2 + 4H_2O$. Rhombische, fast rechtwinklige Tafeln.

Monochlor-γ-oxypicolinsäure, $C_5H_2Cl(OH)N.COOH + H_2O$. Entsteht bei Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Komenaminsäure neben Penta- und Hexachlorpicolin (Bellmann[3]).

Nadeln. Schmelzpunkt 224°. Verbindet sich mit Säuren und mit Basen. Wird durch Zinn und Salzsäure zu γ-Oxypicolinsäure reducirt.

Eine dritte

Monochloroxypicolinsäure, $C_5H_2Cl(OH)NCOOH$, entsteht beim Erhitzen der aus Picolinsäure durch Einwirkung von Chlorphosphor erhaltenen gechlorten Picoline mit concentrirter Schwefelsäure (Seyfferth[1]). In Wasser schwer löslich, unlöslich in Chloroform und Aether. Sublimirt bei 315° unter theilweiser Zersetzung.

Dichlorpicolinsäure, $C_5H_2Cl_2N.COOH + H_2O$. Entsteht beim Erhitzen von Pentachlorpicolin (aus Komenaminsäure) mit Schwefelsäure (Ost[4]).

Feine Nadeln; Schmelzpunkt 180°; schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem und in Alkohol; wenig löslich in Aether. Giebt keine Färbung mit Eisenchlorid. Starke Säure; verbindet sich nicht mit anderen Säuren. Wird durch Jodwasserstoffsäure in Picolinsäure übergeführt. Mit Zinn und Salzsäure reducirt bildet sie Tetrahydromonochlorpicolinsäure, $C_6H_8ClO_2N$.

Salze, NaA. Trapezförmige Blättchen.

KA. Stumpfwinklige Krystalle.

NH_4A. Tafelförmige Krystalle.

Dichlor-α-oxypicolinsäure, $C_5HCl_2(OH)N.COOH + H_2O$. Entsteht beim Erhitzen von Hexachlorpicolin mit Schwefelsäure (Ost[5]).

---

[1]) J. pr. Ch. (N. F.) 34, 241 u. B. (1886) 19, R. 706. — [2]) J. pr. Ch. (N. F.) 27, 281 u. 290 u. B. (1883) 16, 1376. — [3]) J. pr. Ch. (N. F.) 19, 1 u. B. (1884) 17, 106. — [4]) J. pr. Ch. (N. F.) 27, 257 u. B. (1883) 16, 1375. — [5]) J. pr. Ch. (N. F.) 27, 281 u. B. (1883) 16, 1375.

Nadeln oder Prismen. Schmelzpunkt 282°. Giebt mit Eisenvitriol schwach gelbrothe Färbung. Wird durch Jodwasserstoffsäure und Eisessig zu α-Oxypicolinsäure reducirt.

Salz, $Ca(A)_2$. Kleine, weiche Krystallsterne; lassen das Licht gelb durch und reflectiren das auffallende Licht schön silberglänzend.

Von den vier theoretisch möglichen Monoxypicolinsäuren sind drei bekannt:

α-Oxypicolinsäure, $C_5H_3(OH)NCOOH + H_2O$. Aus Dichlor-α-oxypicolinsäure durch Reduction mit Jodwasserstoffsäure und Eisessig (Ost [1]). Nadeln. Schmelzpunkt 267°. In Wasser löslich. Reducirt nicht Silberlösung. Giebt mit Eisenoxydsalzen röthlichgelbe Färbung. Löslich in concentrirter Salzsäure; wird aber durch Wasser aus dieser Lösung wieder ausgeschieden. Einbasische Säure; bildet auch basische Salze, indem der Wasserstoff der Phenolhydroxylgruppe gleichfalls durch Metall vertreten werden kann.

Salze, $C_5H_3N(OK)COOK + H_2O$. Nadeln. — $Ba(A)_2 + H_2O$. Stumpfwinklige, zugespitzte Säulen oder Nadeln. — $Ca(A)_2$. Kurze Prismen oder Tafeln.

(sog.) β-Oxypicolinsäure, $C_5H_3(OH)N.COOH + H_2O$, γ-Oxy-α-pyridinmonocarbonsäure. Entsteht bei Reduction der Monochlor-β-oxypicolinsäure mittelst Jodwasserstoffsäure und Eisessig (Ost [2]); ferner aus Komansäure, $C_5H_3O_2.COOH$, bei gelindem Erwärmen mit concentrirtem Ammoniak:

$$C_5H_3O_2.COOH + NH_3 = C_5H_3(OH)NCOOH + H_2O$$

(Ost [3]) und aus Oximidokomansäure, $C_5H_3O(NOH)COOH$, beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure (Ost [3]). Glänzende Blättchen. Schmelzpunkt 250°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Giebt mit Eisenoxydsalzen schwach gelbrothe Färbung. Verbindet sich mit Säuren und mit Basen. Zerfällt beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in Kohlensäure und γ-Oxypyridin.

Salzsaure Oxypicolinsäure, $C_5H_3(OH)(COOH)N.HCl$. Dicke Prismen; durch viel Wasser zerlegbar.

Salz, $Ba(A)_2 + 2H_2O$. Kleine Täfelchen.

(sog.) γ-Oxypicolinsäure, $C_5H_3(OH)N.COOH + H_2O$. Beim Behandeln von Monochlor-γ-oxypicolinsäure mit Zinn und Salzsäure (Bellmann [4]).

Rhombische Pyramiden. Schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, Chloroform und Benzol. Schmelzpunkt 258° (unter Zersetzung). Vereinigt sich nicht mit Säuren, wohl aber mit Basen. Die Stellung der Hydroxylgruppe ist noch unbekannt.

Salze, $Ca(A)_2$. — $Ba(A)_2$.

Dioxypicolinsäure, Komenaminsäure, $C_5H_2(OH)_2N.COOH + 2H_2O$. Entsteht beim Erhitzen von Komensäure, $C_5H_2(OH)O_2.COOH$,

---

[1] J. pr. Ch. (N. F.) 27, 287 u. B. (1883) 16, 1375. — [2] J. pr. Ch. (N. F.) 27, 289 u. B. (1883) 16, 1376. — [3] J. pr. Ch. (N. F.) 29, 64 u. B. (1884) 17, R. 170. — [4] J. pr. Ch. (N. F.) 29, 7 u. B. (1884) 17, 106.

mit wässerigem Ammoniak oder beim Erhitzen von saurem komensaurem Ammoniak auf 199° und daher auch beim Kochen der Mekonsäure, $C_5H(OH)O_2(COOH)_2$ — die leicht in Kohlensäure und Komensäure zerfällt — mit Ammoniak [How [1]), Ost [2])].

Ferner beim Erhitzen von Bromkomensäure mit Ammoniak auf 150° (Reibstein [3]). Das bei diesen Reactionen entstandene Ammoniumsalz wird durch Salzsäure zerlegt.

Farblose, glänzende Tafeln. Schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser, wenig löslich in Alkohol. Sehr beständig auch gegen Alkalien, in denen die Säure wie in Mineralsäuren leicht löslich ist. Einbasische Säure. Wird durch Eisenchlorid purpurroth gefärbt; giebt mit Baryumchlorid und Ammoniak einen weissen Niederschlag von basischem Salze, aber keine Blaufärbung wie die Oxykomenaminsäure (s. d.). Die Wasserstoffatome der beiden Phenolhydroxylgruppen können durch Säurereste vertreten werden. Giebt mit Jodwasserstoffsäure erhitzt Pyrokomenaminsäure (s. d.). Wird durch Kaliumpermanganat in Oxykomenaminsäure übergeführt (Ost). Die Stellung der Hydroxylgruppen ist unbekannt.

Salze, $NH_4(A)$. — $Ba(A)_2 + H_2O$. Prismen. — Basisches Salz, $Ba(C_6H_3NO_4) + H_2O$. Weisses Pulver.

Komenaminsäure-Aethyläther, $C_5H_2(OH)_2N.COOC_2H_5 + H_2O$. Nadeln; in heissem Wasser löslich, in kaltem Wasser schwer löslich; ebenso in absolutem Alkohol. Schmelzpunkt 205°. Leicht löslich in Mineralsäuren. Von kaltem Ammoniak wird der Aether nicht verändert (How [4]). Bildet ein Diacetyl- und Dibenzoylderivat (Ost).

Salzsaurer Komenaminsäureäthyläther, $C_8H_9NO_4 . HCl + H_2O$. Nadeln (How).

Monoacetyl-Komenaminsäure-äthyläther, $C_5H_2N\begin{cases}OH\\OC_2H_3O\\COOC_2H_5\end{cases}$.

Aus Komenaminsäureäthyläther und Essigsäureanhydrid.

Voluminöse, ziemlich schwer lösliche Nadeln. Löslich in Chloroform. Schmelzpunkt 152° (Ost). Liefert mit Eisenchlorid keine Färbung.

Diacetyl-Komenaminsäureäthyläther, $C_5H_2N\begin{cases}(OC_2H_3O)_2\\COOC_2H_5\end{cases}$.

Entsteht beim längeren Erhitzen von Komenaminsäureäthyläther mit Essigsäureanhydrid. Krystalle. Schmelzpunkt 38°. Beide Acetylverbindungen spalten mit Wasser oder Alkohol schon in der Kälte Essigsäure ab, und liefern dann die violette Eisenreaction. Die Diacetylverbindung giebt mit Eisenchlorid selbst keine Färbung (Ost).

Dibenzoyl-Komenaminsäureäthyläther, $C_5H_2N\begin{cases}(OC_7H_5O)_2\\COOC_2H_5\end{cases}$.

Beim Kochen von Komenaminsäureäthylester mit Benzoylchlorid und

---

[1]) A. 80, 65. — [2]) J. pr. Ch. (N. F.) 27, 268 u. 29, 65; sowie B. (1883) 16, 1373 u. (1884) 17, R. 169. — [3]) J. pr. Ch. (N. F.) 24, 276 u. B. (1881) 14, 6292. — [4]) Jahresb. 1855, S. 495.

etwas Chloroform (Ost). Prismen, sehr leicht löslich in Chloroform, schwer löslich in Alkohol. Schmelzpunkt 101 bis 102°. Ziemlich beständig.

Trioxypicolinsäure, Oxykomenaminsäure, $C_5H(OH)_3N.COOH + H_2O$. Aus der Komenaminsäure durch directe Oxydation mittelst Kaliumpermanganat (Ost[1]); ferner beim Erhitzen der Oxykomensäure, $C_5H(OH)_2O_2COOH$, mit Ammoniak auf 160° (Reibstein[2]).

Kleine farblose Nadeln, schwer in kaltem Wasser und Alkohol löslich, in Aether nahezu unlöslich. Giebt mit Eisenchlorid eine indigblaue Färbung. In der wässerigen Lösung der Säure ruft ammoniakalische Chlorbaryumlösung eine kornblumenblaue Färbung hervor (Reibstein). Die alkoholische Lösung der Oxykomenaminsäure wird durch alkoholisches Kali blau gefällt, der Niederschlag löst sich in Wasser farblos auf. Löst sich auch leicht in Mineralsäuren, verbindet sich aber nicht mehr mit diesen (Reibstein). Einbasische Säure. Spaltet leicht Kohlensäure ab und bildet Pyromekazonsäure. Bezüglich der Stellung der -OH-Gruppen (α-γ-β', -COOH in α') vergl. S. 107.

Bromoxykomenaminsäure, $C_5NBr\begin{cases}(OH)_3\\COOH\end{cases} + 2H_2O$. Aus Oxykomenaminsäure und Brom in der Kälte (Ost). Liefert mit Silbernitrat einen Niederschlag. Giebt mit Eisenchlorid eine tiefblaue bis grüne Färbung. Mit ammoniakalischer Chlorbaryumlösung entsteht eine farblose Fällung, welche an der Luft blaugrün wird.

Azoncarbonsäure = Trioxypicolinsäurechinon,

$$C_5HN\begin{cases}OH\\O_2\\COOH\end{cases} + 2H_2O.$$

Durch Oxydation der ätherischen Lösung der Oxykomenaminsäure mit Salpetersäure entstehend (Ost[3]). Röthlich gefärbte Substanz. Leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol. Färbt die Epidermis. Mit Eisenchlorid und schwefliger Säure entsteht eine Blaufärbung; mit Eisenchlorid allein nicht (Ost).

Zu den Derivaten der Picolinsäure gehört endlich noch die

β-Benzoylpicolinsäure, $C_5H_3N\begin{matrix}\overset{(\beta)}{<CO.C_6H_5}\\ \underset{(\alpha)}{COOH}\end{matrix}$. Wird erhalten bei der Einwirkung von Benzol auf Chinolinsäureanhydrid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (Bernthsen und Mettegang[4]). Prismen. Schmelzpunkt 147°. In Wasser leicht löslich. Bildet Salze mit Basen und mit Säuren. Geht beim Erhitzen unter Abspaltung von Kohlensäure in das β-Phenylpyridylketon, $C_6H_5CO.C_5H_4N$, über (s. d.); da dieses Keton oxydirt Nicotinsäure bildet, so ergiebt sich hieraus für die Benzoylgruppe die β-Stellung gegenüber dem Stickstoffatom.

---

[1]) J. pr. Ch. (N. F.) 23, 440; 27, 270 u. 29, 60. — [2]) J. pr. Ch. (N. F.) 24, 286; B. (1881) 14, 2692. — [3]) J. pr. Ch. (N. F.) 27, 266. — [4]) B. (1887) 20, 1208.

2. Nicotinsäure, $C_5H_4N.COOH$ (β-Pyridinmonocarbonsäure). Die Nicotinsäure oder β-Pyridinmonocarbonsäure wird erhalten bei der Oxydation aller in der β-Stellung substituirten Alkylpyridine: aus dem β-Picolin, $C_5H_4N.CH_3$, mittelst übermangansauren Kaliums [Weidel[1]), Zanoni[2]), Ost[3])]; ebenso aus dem β-Aethylpyridin, $C_5H_4N.C_2H_5$ [Wischnegradsky[4]), Oechsner de Coninck[5]), Weidel und Hazura[6])]; aus dem β-Phenylpyridin, $C_5H_4N.C_6H_5$, durch Oxydation mit Kaliumpermanganat (Skraup und Cobenzl[7]), und aus der β-Phenylpyridinmonocarbonsäure, $C_5H_4N.C_6H_4.COOH$, mittelst Chromsäure und Schwefelsäure (Skraup und Cobenzl[8]), sowie aus dem Metadipyridyl, $C_5H_4N.C_5H_4N$, durch Chamäleonlösung (Skraup und Vortmann[9]). Auch das sogenannte β-Collidin geht bei der Oxydation in Nicotinsäure über, indem zunächst Homonicotinsäure, $C_5H_3N(CH_3)COOH$, dann Cinchomeronsäure, $C_5H_3N(COOH)_2$, und Nicotinsäure entstehen (Oechsner de Coninck[10]).

Die Nicotinsäure entsteht ferner aus dem Nicotin, $C_{10}H_{14}N_2$ ($= C_5H_7N.C_5H_7N$), bei der Oxydation durch Chromsäure (Huber[11]), oder durch Salpetersäure (Weidel[12]), oder mittelst Kaliumpermanganat (Laiblin[13]). Ebenso aus dem Dibromnicotin, $C_{10}H_{12}Br_2N_2$, beim Behandeln mit Chamäleonlösung (Laiblin[14]). Ferner aus dem β-Cyanpyridin, $C_5H_4N.CN$, beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure (O. Fischer[15]). Die Nicotinsäure kann weiter auch erhalten werden aus allen Pyridindi- oder -polycarbonsäuren, welche wenigstens eine Carboxylgruppe in der β-Stellung enthalten, beim Erhitzen für sich allein oder mit Eisessig; so aus der Chinolinsäure oder α-β-Pyridindicarbonsäure, $C_5H_3N(COOH)_2$ (Hoogewerff und van Dorp[16]); aus dem sauren chinolinsauren Kalium (Skraup[17]); aus der Cinchomeronsäure oder β-γ-Pyridindicarbonsäure (Hoogewerff und van Dorp[18]); aus der Isocinchomeronsäure oder α-β'-Pyridindicarbonsäure (Weidel und Herzig[19]); aus der Dinicotinsäure oder β-β'-Pyridindicarbonsäure (Hantzsch und Weiss[20]), und aus der Berberonsäure oder α'-β-γ-Pyridintricarbonsäure, $C_5H_2N(COOH)_3$, beim Erhitzen der freien Säure oder ihres Kaliumsalzes (Fürth[21]). Ferner wird die Chlornicotinsäure, $C_5H_3ClN.COOH$, beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure in Nicotinsäure umgewandelt (v. Pechmann und Welsh[22]), und das Methyl-

---

[1]) B. (1879) 12, 2004. — [2]) Ann. di chim. 1882 [13]; B. (1882) 15, 528. — [3]) J. pr. Ch. (N. F.) 27, 286. — [4]) B. (1879) 12, 1480. — [5]) C. R. 91, 296; 92, 413; Bull. soc. chim. (1885) 42, 100. — [6]) M. 3, 783. — [7]) M. 4, 458. — [8]) Ibid. 453. — [9]) Ibid. 595. — [10]) Ann. chim. phys. (1882) [5] 27, 433; vergl. auch Bull. soc. chim. (1885) 42, 100. — [11]) A. 141, 277; B. (1870) 3, 849. — [12]) A. 165, 330. — [13]) A. 196, 134; B. (1877) 10, 2136. — [14]) Bull. soc. chim. 34, 151. — [15]) B. (1882) 15, 63. — [16]) B. (1879) 12, 748; (1881) 14, 974. — [17]) M. 1, 804. — [18]) A. 204, 117; 207, 226; sowie B. (1880) 13, 64. — [19]) M. 1, 16. — [20]) B. (1886) 19, 287. — [21]) M. 2, 420 und 423. — [22]) B. (1884) 17, 2392.

betaïn der Nicotinsäure, $C_5H_4N(CH_3)COO$, giebt diese letztere Säure neben Chlormethyl bei der Destillation im Salzsäurestrom (Hantzsch [1]).

Zur Darstellung der Nicotinsäure geht man am besten von der Chinolinsäure, $C_5H_3N(COOH)_2$, aus und erhitzt diese entweder für sich allein auf 150 bis 160° (Hoogewerff und van Dorp [2]), oder mit Salzsäure auf 180° (Ost [3]), oder ihr saures Kaliumsalz auf 240 bis 250° im Oelbade, bis zur Beendigung der Gasentwickelung (Skraup [4]).

Feine Nadeln. Schmelzpunkt 225 bis 227° (Hoogewerff und van Dorp), 225 bis 227° (Laiblin), 228 bis 229° (Weidel [5]).

In kaltem Wasser schwer löslich, leicht in heissem Wasser und in heissem Alkohol; unlöslich in Aether. Sublimirbar. Starke Säure. Beim Glühen mit Kalk giebt sie Kohlensäure und Pyridin.

Zerfällt beim Erhitzen mit Bromwasser in Bromoform und bromwasserstoffsaures Pyridin (Weidel).

Wird durch Natriumamalgam unter Entwickelung von Ammoniak in Oxysorbinsäure, $C_6H_8O_3$, verwandelt.

Salze. [Weidel [6]), Laiblin [7])].

K A. Farblose Blättchen; sehr hygroskopisch.

$Ca(A)_2 + 5H_2O$. Scharf ausgebildete, monokline, schiefe Prismen.

Ag A. Lange, feine, farblose Nadeln.

$Cu(A)_2$. Hellblaugrüner, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Verbindungen der Nicotinsäure mit Säuren.

Nicotinsäurechlorhydrat, $C_5H_4(COOH)N.HCl$. Grosse, glänzende Prismen (Laiblin).

Platindoppelsalz, $[C_5H_4(COOH)N.HCl]_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Grosse orangerothe, monokline Krystalle.

Golddoppelsalz, $[C_5H_4(COOH)N.HCl]_2AuCl_3$. Kleine gelbe Blättchen oder lange, breite Nadeln (Laiblin). Schmelzpunkt 207° (Jahns [8]).

Nicotinsäure-Bromhydrat, $C_5H_4(COOH)N.HBr$. Gekrümmte Tafeln.

Nicotinsäure-Nitrat, $C_5H_4(COOH)N.HNO_3 + H_2O$. Farblose Krystallblätter oder kurze Prismen.

Nicotinsäuresulfat. Zerfliessliche Krystalle.

Aethylester der Nicotinsäure. Beim Behandeln des salzsauren Nicotinsäurechlorids mit Alkohol entsteht wahrscheinlich das salzsaure Salz des Aethylesters, der durch Natronlauge frei gemacht wird. Oeltröpfchen (Laiblin).

Salzsaures Nicotinsäurechlorid, $C_5H_4.(CO.Cl)N.HCl$. Aus nicotinsaurem Kalium mit Phosphorchlorid. Leicht zersetzliche Nadeln (Laiblin).

---

[1]) B. (1886) 19, 31. — [2]) B. (1883) 16, 426 und A. 204, 117. — [3]) J. pr. Ch. (N. F.) 27, 286. — [4]) M. 1, 804. — [5]) B. (1879) 12, 2004. — [6]) A. 165, 334. — [7]) A. 196, 140. — [8]) B. (1887) 20, 2842.

Nicotinsäuremethylbetaïn, $C_7H_7NO_2 + H_2O$

$$= \begin{array}{c} CH \\ HC \quad C.CO \\ HC \quad CH \\ N \text{——} O \\ CH_3 \end{array} + H_2O.$$

Identisch mit Trigonellin. Findet sich im Bockshornsamen (von *Trigonella faenum graecum*). Aus demselben durch Ausziehen mit 70proc. Alkohol, Fällen der Lösung mit Bleiessig und Soda und Ausscheidung mittelst Jodkalium-Wismuthjodid und Schwefelsäure, zusammen mit dem gleichfalls im Bockshornsamen sich findenden Cholin, $CH_2 . OH . CH_2N(CH_3)_3OH$, und mit Eiweissstoffen zu isoliren Die weitere Trennung der letzteren Körper geschieht durch Zersetzung des Wismuthniederschlages mit Soda, Neutralisation mit Schwefelsäure und Versetzen mit Quecksilberchloridlösung. Aus der neutralen Lösung wird nur das Cholin gefällt; darauf nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure das Trigonellinquecksilberjodid, während die Eiweissstoffe in der Lösung verbleiben. Die Ausbeute an Trigonellin beträgt 0,13 Proc. (Jahns[1]).

Synthetisch wird dasselbe erhalten beim Erhitzen von nicotinsaurem Kalium mit Jodmethyl auf 150° (Hantzsch[2]).

Lange, glänzende, hygroskopische Nadeln oder flache Prismen; in Wasser und in heissem Alkohol leicht löslich; unlöslich in Aether, Chloroform und Benzol. Schmilzt im Krystallwasser gegen 130°; färbt sich, entwässert, gegen 200° dunkel und schmilzt bei 218° (Hantzsch). Verbindet sich nicht mit Alkalien, wohl aber mit Säuren zu Salzen. Wird von concentrirter Schwefelsäure auch beim Kochen nicht angegriffen. Wird beim Erhitzen mit Salzsäure auf 260 bis 270° oder bei der Destillation im Salzsäurestrom in Chlormethyl und Nicotinsäure zerlegt. Beim Erhitzen mit Alkalien wird Methylamin abgespalten; bisweilen auch etwas Pyridin daneben gebildet. Die Lösung des salzsauren Salzes wird durch Natriumamalgam gelblich gefärbt (Unterschied vom Pyridinbetaïn). In der wässerigen, nicht zu verdünnten Lösung werden durch Jodkaliumwismuthjodid und verdünnte Schwefelsäure, sowie durch Phosphormolybdänsäure, Goldchlorid und durch Bromwasser Niederschläge hervorgerufen. Jodkaliumquecksilberjodid fällt die neutrale Lösung nicht; beim Ansäuern der Lösung wird aber die Doppelverbindung in bald erstarrenden öligen Tropfen ausgeschieden. Quecksilberchlorid, Platinchlorid und Pikrinsäure rufen keine Niederschläge hervor. Eisenchlorid

---

[1]) B. (1885) 18, 2518; B. (1887) 20, 2840; Arch. Pharm. (1887) [14] 225, 985. — [2]) B. (1886) 19, 32.

färbt die wässerige Lösung röthlich; beim gleichzeitigen Erwärmen mit Alkalien gelb, dann braun (Hantzsch, Jahns).

Das Trigonellin übt keine bemerkenswerthen physiologischen Wirkungen aus.

Salze:

Salzsaures Trigonellin, $C_7H_7NO_2 . HCl$. Flache Säulen oder Tafeln.

Trigonellinnitrat, Blättchen.

Trigonellinsulfat, Nadeln.

Platinchloriddoppelsalz, $(C_7H_7NO_2 . HCl)_2 . PtCl_4 + H_2O$. Derbe Prismen. Krystallisirt zuweilen auch wasserfrei.

$C_7H_7NO_2 . HCl + AuCl_3$. Vierseitige Blättchen oder flache Prismen. Schmelzpunkt 198°.

$(C_7H_7NO_2)_4 . 3HCl + 3AuCl_3$. Feine Nadeln. Schmelzpunkt 186°.

Nicotinsäuremethyläther-methylchlorid, $C_5H_4N(COOCH_3) . CH_3Cl$. Bei der Einwirkung von Methyljodid auf nicotinsaures Kalium entsteht zunächst das diesem Chlorid entsprechende Jodid, das durch Behandeln mit Chlorsilber in die erstere Verbindung übergeführt wird. Giebt beim Behandeln mit Silberoxyd das Nicotinsäuremethylbetaïn (s. d.).

Platinchloriddoppelsalz, $[C_5H_4N(COOCH_3)CH_3Cl]_2 . PtCl_4$. Krystallisirt bisweilen mit 1 Mol. H_2O.

α'-Monochlornicotinsäure, $C_5H_3N\begin{cases}Cl\ (1)\\COOH\ (4)\end{cases}$. Die α'-Monooxynicotinsäure, $C_5H_3N(COOH)(OH)$ (s. d.), wird beim Behandeln mit Phosphoroxychlorid und Fünffach-Chlorphosphor in Chlornicotinsäure übergeführt (v. Pechmann und Welsh [1]). Glänzende Blättchen. Schmelzpunkt 199°. Sublimirbar. In Wasser und in den üblichen Lösungsmitteln löslich. In der wässerigen Lösung wird durch Kupferacetat ein blassgrüner Niederschlag hervorgerufen. In concentrirter Salzsäure leicht löslich; wird aus dieser Lösung durch Wasser unverändert wieder ausgefällt. Wird durch Zinn und Salzsäure in Nicotinsäure umgewandelt.

α-Monooxynicotinsäure, $C_5H_3N\begin{cases}OH\ (1)\\COOH\ (2)\end{cases}$. 1-, 2-Oxypyridincarbonsäure. Die α-Oxyisocinchomeronsäure, $C_5H_2(OH)N(COOH)_2$ (α, α', β; die Hydroxylgruppe in α), wird beim Erhitzen mit Eisessig und Essigsäureanhydrid auf 210° in Kohlensäure und α-Oxynicotinsäure zerlegt (Weidel und Strache [2]). Die α-Oxynicotinsäure entsteht ferner bei der Oxydation des Amido-p-phenylchinolins, $C_9H_6N . C_6H_4 . NH_2$ (Weidel und V. Georgievics [3]).

Feine, glänzende Nadeln; Schmelzpunkt 256°. In Wasser löslich. Eisenvitriol färbt die wässerige Lösung schwach gelblich. Wird bei vorsichtigem Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in α-Oxypyridin übergeführt.

Salz: $Ag(C_6H_4NO_3)$. Seidenartig glänzende Nadeln.

---

[1] B. (1884) 17, 2392. — [2] M. 7, 295; B. (1886) 19, R. 756. — [3] M. 9, 145.

α'-Monooxynicotinsäure, $C_5H_3N\left\langle\begin{matrix} OH\ (1) \\ COOH\ (4) \end{matrix}\right.$. 1-, 4-Oxypyridincarbonsäure oder 1-, 4-Pyridonmonocarbonsäure:

$$\begin{matrix} & CH & \\ (COOH)\,C & & CH \\ HC & & C(OH) \\ & N & \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} & CH & \\ (COOH)\,C & & CH \\ HC & & CO \\ & NH & \end{matrix}$$

Die Oxynicotinsäure entsteht beim Erhitzen von Oxychinolinsäure, $C_5H_2\overset{\alpha'}{(OH)}N\overset{\alpha\beta}{(COOH)_2}$, mit Wasser auf 195° (W. Königs und Geigy[1]). Die Säure bezw. ihre Aether können ferner in sehr glatter Weise auf synthetischem Wege dargestellt werden bei der Einwirkung von wässerigem Ammoniak oder von Ammoniumcarbonat auf Cumalinsäure oder besser auf deren Aether bei gewöhnlicher Temperatur (v. Pechmann und Welsh[2]).

Die Cumalinsäure, $C_5H_3O_2.CO_2H$, wird erhalten bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Aepfelsäure, und ihre Bildung wird so gedeutet, dass aus der letzteren Säure unter Abspaltung von Ameisensäure zunächst der nicht zu isolirende Halbaldehyd der Malonsäure entsteht:

$$1.\quad \begin{matrix} CH.OH.COOH \\ | \\ CH_2.COOH \end{matrix} = \begin{matrix} CHO \\ | \\ CH_2COOH \end{matrix} + HCOOH.$$

Zwei Molecüle dieses Aldehyds vereinigen sich aber augenblicklich unter Ausscheidung von Wasser mit einander und bilden Cumalinsäure:

$$2.\quad 2\begin{matrix} CHO \\ | \\ CH_2COOH \end{matrix} = 2H_2O + C_6H_4O_4.$$

Diese letztere Reaction würde so zu erklären sein, dass der Halbaldehyd der Malonsäure zunächst sich in die isomere Verbindung CH(OH) : CH.COOH umlagerte, von welcher dann zwei Molecüle sich folgendermaassen mit einander vereinigten:

$$\begin{matrix} & COOH & & & \\ & | & & & \\ H & C & = CH.\,OH & H\,O \\ OH & CH & = CH & CO \end{matrix} = \begin{matrix} COOH & & \\ | & & \\ C & = CH & O \\ | & & | \\ CH & = CH & CO \end{matrix} + 2H_2O.$$

Cumalinsäure.

Bei der Bildung der Oxynicotinsäure aus dieser Säure würde sich das Ammoniak zunächst unter Sprengung des Lactonringes und unter Bildung einer „Cumalaminsäure“ an die Cumalinsäure anlagern:

---

[1]) B. (1884) 17, 589. — [2]) Ibid. 2384.

$$3.\quad \begin{array}{llll} COOH & & & \\ | & & & \\ C & = CH - & O & \\ | & & | & \\ CH & = CH - & CO & \end{array} + NH_3 = \begin{array}{ll} COOH & \\ | & \\ C & = CH.NH_2 \\ | & \\ CH & = CH.COOH \end{array} .$$

Diese Verbindung ist allerdings sehr unbeständig und kann nicht isolirt werden; ihre vorübergehende Bildung kann aber daraus geschlossen werden, dass bei der Einwirkung von Anilin auf den Cumalinsäuremethyläther der beständige, saure Methyläther eines analogen Zwischenproductes, der Cumalanilidsäure:

$$\begin{array}{l} COOCH_3 \\ | \\ CH = CH - NHC_6H_5 \\ | \\ CH = CH - COOH \end{array}$$

erhalten wird.

Die Cumalaminsäure geht endlich unter Austritt von Wasser in ihr Lactim, die Oxynicotinsäure, über:

$$4.\quad \begin{array}{ll} COOH & \\ | & \\ C & = CH.NH_2 \\ | & \\ CH & = CH.COOH \end{array} = \begin{array}{lll} COOH & & \\ | & & \\ C & = CH.N & \\ | & \;\;\;\;\;\;\; \| & \\ CH & = CH{-}C(OH) & \end{array} + H_2O$$

(v. **Pechmann** und **Welsh**[1]).

Eine zweite Möglichkeit wäre aber auch die, dass die Oxynicotinsäure das *Lactam* der Cumalaminsäure, also eine Pyridonmonocarbonsäure:

$$\begin{array}{lll} COOH & & \\ | & & \\ C & = CH - & NH \\ | & & | \\ CH & = CH - & CO \end{array}$$

wäre; und für diese Annahme spricht die Thatsache, dass auch primäre Basen, Methylamin, Anilin u. s. w. in gleicher Weise die Bildung eines Nicotinsäurederivates herbeiführen. Die aus dem Methylamin und der Cumalinsäure zunächst sich bildende Cumalmethaminsäure könnte aber unter Wasseraustritt nur in ihr Lactam übergehen:

$$\begin{array}{ll} COOH & \\ | & \\ C & = CH.NHCH_3 \\ | & \\ CH & = CHCOOH \end{array} = \begin{array}{lll} COOH & & \\ | & & \\ C & = CH - & N.CH_3 \\ | & & | \\ CH & = CH - & CO \end{array} + H_2O$$

Diese Verbindung ist identisch mit dem sauren Methyläther der Oxynicotinsäure, der durch directe Methylirung dieser Säure erhalten wird.

[1]) B. (1884) 17, 936 und 2384.

Da dieser Aether nun bei der Behandlung mit Natriumamalgam Methylamin bildet, und da ferner die aus Anilin und Cumalinsäure entstehende Phenoxynicotinsäure unter den gleichen Bedingungen Anilin abspaltet, so ergiebt sich daraus, dass in diesen Verbindungen die Alkylgruppen bereits an Stickstoff gebunden sein müssen, und dass mithin dem sauren Methyläther der Oxynicotinsäure von den beiden folgenden Formeln die zweite zukommen muss:

```
              CH                                  CH
  (COOH)C ⁄  ⟍ CH                     (COOH)C ⁄  ⟍ CH
        ‖       |          oder             ‖       ‖
      HC ⟍  ⁄ C(OCH₃)                      HC ⟍  ⁄ CO
              N                ,                 NCH₃
```

Daraus würde sich dann aber auch für die Oxynicotinsäure selbst die Formel:

```
              CH
  (COOH)C ⁄  ⟍ CH
        ‖       ‖
      HC ⟍  ⁄ CO
              NH
```

ergeben (v. Pechmann[1]).

Farblose Krystalle. Schmelzpunkt 303°; unzersetzt sublimirbar. In Wasser schwer löslich; fast unlöslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich nicht mit Säuren, und kann aus concentrirter Salzsäure unverändert umkrystallisirt werden. Wird durch Eisenchlorid nur schwach gelb gefärbt. Wird beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° oder durch Destillation des Silbersalzes in Kohlensäure und α-Oxypyridin zerlegt; durch Erhitzen mit Zinkstaub in Pyridin übergeführt. Bei Einwirkung von Chlorphosphor entsteht Chlornicotinsäure, die durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure in Nicotinsäure übergeführt wird. Damit ist für die Carboxylgruppe der Oxynicotinsäure die β-Stellung bewiesen. Die α-Stellung der Hydroxyl- beziehentlich der CO-Gruppe folgern Königs und Geigy (a. a. O.) daraus, dass die Oxychinolinsäure, aus welcher die Oxynicotinsäure entsteht, in ganz analoger Weise gebildet wird wie die Oxycinchoninsäure, $C_9H_5N(OH)(COOH)$, welche unter Kohlensäureabspaltung in das Carbostyril oder α-Oxychinolin, $C_9H_6N(OH)$, übergeht. Da nun aber in der Chinolinsäure selbst die beiden Carboxylgruppen die α- und die β-Stellung einnehmen, so muss in der Oxychinolinsäure die Hydroxyl- bez. die CO-Gruppe in der zweiten α-Stellung, also in α', sich befinden. Daraus ergiebt sich dann die bei der Erklärung der synthetischen Bildungsweise der Oxynicotinsäure zu Grunde gelegte Formel:

---

[1]) B. (1885) 18, 317.

(COOH)C—CH=CH—C(OH)=N—CH= (ring) oder (COOH)C—CH=CH—CO—NH—CH= (ring)

Salze: Silbersalz; amorph. — $Pb(A)_2 + 2^1/_2 H_2O$. Nadeln.

Methoxynicotinsäure, $C_7H_7NO_3 + H_2O$ (richtiger Methyl-α-pyridon-β'-carbonsäure):

(COOH)C—CH=CH—CO—N(CH₃)—CH= (ring)

Entsteht aus der Oxynicotinsäure beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd und Jodmethyl oder bei Einwirkung von Methylamin auf Cumalinsäuremethyläther. Der hierbei zunächst entstehende Methyläther wird durch Natronlauge zur Methylpyridoncarbonsäure verseift (v. Pechmann und Welsh [1]).

Flache, atlasglänzende Nadeln. Schmelzpunkt 237 bis 238°. In heissem Wasser löslich; ebenso in Alkohol, Aether und Eisessig. Kaum noch basisch.

Phenoxynicotinsäure, $C_{12}H_9NO_3$ (richtiger Phenyl-α-pyridon-β'-carbonsäure):

(COOH)C—CH=CH—CO—N(C_6H_5)—CH= (ring)

Bei der Einwirkung von Anilin auf den Cumalinsäuremethyläther entsteht zunächst der Cumalanilidsäuremonomethyläther, $C_4H_3\langle^{COOCH_3}_{COOH}_{NH.C_6H_5}$ (citronengelbe Nadeln, Schmelzpunkt 140°), welcher beim Erhitzen mit Natronlauge in die Phenoxynicotinsäure übergeht (v. Pechmann und Welsh [2]).

Glänzende, weisse Nadeln; Schmelzpunkt 275 bis 280°. Sublimirbar. Löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig. Nicht mehr basisch.

3. Isonicotinsäure, $C_5H_4N.COOH$ (γ-Pyridinmonocarbonsäure, Pyrocinchomeronsäure). Alle in der γ-Stellung substituirten Alkyl-

[1] B. (1884) 17, 2394. — [2] Ibid. 2393.

pyridine bilden bei der Oxydation Isonicotinsäure. So entsteht diese Säure aus dem γ-Picolin, $C_5H_4N.CH_3$, bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat [Ost[1]), Goldschmidt und Constam[2]), Oechsner de Coninck[3]), Lange[4])]; ebenso aus dem γ-Aethylpyridin, $C_5H_4N.C_2H_5$ [Ladenburg[5]), Oechsner de Coninck[6])]; aus dem γ-Propylpyridin, $C_5H_4N.C_3H_7$ [Ladenburg[7]), Ladenburg und Schrader[8])]; aus dem γ-Phenylpyridin, $C_5H_4N.C_6H_5$ (Hantzsch[9]); aus dem γ-Dipyridyl, $C_5H_4N.C_5H_4N$ (Weidel und Russo[10]); und aus dem Isonicotin, $C_{10}H_{14}N_2$ (Weidel und Russo[11]). Ferner entsteht die Isonicotinsäure aus allen Pyridindi- oder -polycarbonsäuren, in welchen wenigstens eine Carboxylgruppe in der γ-Stellung sich befindet, beim Erhitzen; so aus der Lutidinsäure oder α-γ-Pyridindicarbonsäure, $C_5H_3N(COOH)_2$, beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt [Weidel und Herzig[12]), Böttinger[13])]; aus der Cinchomeronsäure oder β-γ-Pyridindicarbonsäure [Hoogewerff und van Dorp[14]), Skraup[15])]; aus der α-Carbocinchomeronsäure oder α-β-γ-Pyridintricarbonsäure, $C_5H_2N(COOH)_3$, beim vorsichtigen Erhitzen zum Schmelzen (Skraup[16]) und aus der α'-Carbocinchomeronsäure, $C_5H_2N(COOH)_3$ (α' : β : γ) oder Berberonsäure beim Erhitzen der freien Säure auf 243° oder des sauren Kaliumsalzes auf 275° (Fürth[17]), sowie aus der α-γ-α'-Pyridintricarbonsäure (Voigt[18]). Endlich aus der Dichlorisonicotinsäure, $C_5H_2Cl_2NCOOH$, durch Reduction mittelst Jodwasserstoffsäure (Behrmann und A. W. Hofmann[19]).

Feine, farblose, zu Büscheln vereinigte Nadeln oder (aus Wasser) warzenförmige Krystalle. Sehr schwer löslich in Aether.

Beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, sich verflüchtigend. Schmelzpunkt (im zugeschmolzenen Röhrchen bestimmt) 298 bis 299° (Hoogewerff und van Dorp); 305° (Skraup); 309,5° (Weidel und Herzig). Durch essigsaures Kupfer wird in einer concentrirten heissen Lösung der Säure ein deutlich krystallinischer, grüner, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag hervorgerufen. Giebt beim Erhitzen mit Kalk Pyridin.

Salze (Weidel und Herzig, Hoogewerff und van Dorp): (NH_4A). Feine, seideglänzende, zu Krusten verwachsene Nadeln.

$Ca(A)_2 + 4H_2O$. Feine, weisse, seideglänzende Nadeln.

Isonicotinsäure-Chlorhydrat, $C_5H_4(COOH)N.HCl$. Grosse, glänzende, monokline Säulen.

Platinchloriddoppelsalz, $(C_6H_5NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Lichtorangegelbe, stark glänzende, monokline Krystalle.

---

1) J. pr. Ch. (N. F.) 27, 286. — 2) B. (1883) 16, 2979. — 3) Bull. soc. chim. 42, 100. — 4) B. (1885) 18, 3440. — 5) B. (1883) 16, 2061; (1885) 18, 2964. — 6) C. R. 98, 235. — 7) B. (1884) 17, 772; (1885) 18, 1587. — 8) B. (1884) 17, 1122. — 9) B. (1884) 17, 1520. — 10) M. 3, 864. — 11) M. 3, 873. — 12) M. 1, 28 und 41. — 13) B. (1881) 14, 68. — 14) B. (1879) 12, 748 und 1287; (1880) 13, 64; A. 204, 117; 207, 226. — 15) M. 1, 804. — 16) Sitzungsberichte der k. k. Akademie d. Wissensch. Wien 1879, Juliheft; B. (1879) 12, 2332; M. 1, 184. — 17) M. 2, 422 und 428. — 18) A. 228, 48 ff. — 19) B. (1884) 17, 2696.

α-α'-Dichlorisonicotinsäure, $C_5H_2Cl_2N(COOH)$. Entsteht beim Erhitzen der Citrazinsäure (s. d.) mit Chlorphosphor auf 250° und Zerlegen des zuerst gebildeten Säurechlorides mit Wasser (Behrmann und A. W. Hofmann[1]).

Farblose Blättchen. Schmelzpunkt 210°; nicht unzersetzt sublimirbar. Auch in siedendem Wasser nur wenig löslich; löslich in Alkohol und Aether. Zeigt keine basischen Eigenschaften mehr; wird von Salzsäure überhaupt nicht gelöst und aus der Lösung in concentrirter Schwefelsäure durch Wasser unverändert wieder ausgeschieden. Mit Wasserdampf nicht flüchtig.

Wird beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure in Isonicotinsäure umgewandelt, durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor zu γ-Picolin reducirt.

Ag.A. Farblose Nadeln.

α-α'-Dioxyisonicotinsäure, $C_5H_2(OH)_2N.COOH$. Citrazinsäure. Das durch Einwirkung von concentrirtem wässerigem Ammoniak auf den Citronensäuremethyläther entstehende Amid der Citronensäure, das Citramid:

$$\begin{array}{l} CH_2CONH_2 \\ | \\ C(OH)CONH_2 \\ | \\ CH_2CONH_2 \end{array}$$

wird beim Auflösen in 70- bis 75 proc. Schwefelsäure unter Erwärmen bis auf 130° in Citrazinsäure oder Dioxyisonicotinsäure übergeführt und aus der schwefelsauren Lösung durch Wasser als gelbliches Pulver gefällt. Ebenso verhalten sich die Citrodiaminsäure, $C_6H_5O_4(NH_2)_2OH$, und die Citromonaminsäure, $C_6H_5O_4(NH_2)(OH)_2$, beim Erwärmen mit Schwefelsäure oder mit Salzsäure; man kann daher auch unmittelbar das Rohproduct der Einwirkung von Ammoniak auf den Citronensäuremethyläther in der angegebenen Weise auf Citrazinsäure verarbeiten (Behrmann und A. W. Hofmann[2]). Ferner bildet sich das Amid der Citrazinsäure (s. u.), $C_5H_2(OH)_2N.CONH_2$, bei der Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf den Acetylcitronensäureäthyläther:

$$CH_2.(COOC_2H_5).C(O.COCH_3).(COOC_2H_5).CH_2.(COOC_2H_5)$$

(Ruhemann[3]), und ebenso aus dem Aconitsäureäthyläther:

$$CH.(COOC_2H_5):C.(COOC_2H_5).CH_2.(COOC_2H_5)$$

(Ruhemann[4]); aus dem Citrazinamid wird durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure die Citrazinsäure gewonnen.

Die Bildung der Citrazinsäure bez. ihres Amides aus dem Citramid lässt sich durch folgende schematische Formel wiedergeben:

---

[1]) B. (1884) 17, 2694. — [2]) Ibid. 2681. — [3]) B. (1887) 20, 799 ff. — [4]) Ibid. 3367.

$$\begin{array}{c} C.CONH_2 \\ HHC\ \ (OH)CHH \\ OC\ \ \ \ CO.NH_2 \\ NH|H \end{array} = \begin{array}{c} C.CONH_2 \\ HC \quad CH \\ (OH)C \quad C(OH) \\ N \end{array} + NH_3 + H_2O.$$

(Vergl. S. 31 ff.)

Gelbliches, schwach krystallinisches Pulver; verkohlt beim Erhitzen über 300°, ohne zu schmelzen. Selbst in siedendem Wasser nur äusserst wenig löslich; ebenso wenig löslich in allen neutralen Lösungsmitteln. In concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure löslich; wird durch Wasser aus dieser Lösung unverändert wieder ausgeschieden. Leicht löslich in den Alkalien und in den Alkalicarbonaten.

Wird eine kleine Menge der Säure in eine heisse, neutrale Lösung von Kalium- oder Natriumnitrit hineingeworfen, so färbt sich die Flüssigkeit sofort tiefblau. (Charakteristisch; die isomere Komenaminsäure zeigt diese Reaction nicht.)

Beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid wird die Citrazinsäure in Dichlorisonicotinsäure umgewandelt. Da diese Säure durch Reduction mittelst Jodwasserstoffsäure in Isonicotinsäure übergeführt wird, so folgt daraus, dass die Citrazinsäure die Carboxylgruppe in der γ-Stellung enthält. Die α-Stellung der beiden Hydroxylgruppen ergiebt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit aus der synthetischen Bildungsweise.

Bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure wird die Citrazinsäure in Tricarballylsäure übergeführt.

Salze. Alle Salze der Citrazinsäure färben sich in Lösungen oder im feuchten Zustande an der Luft schnell bläulichgrün und sind wenig beständig; die Färbung verschwindet auf Zusatz von Säuren oder Alkalien. (A. W. Hofmann und Behrmann.)

Ester (A. W. Hofmann und Behrmann).

Citrazinsäuremethylester, $C_6H_4(CH_3)NO_4$. Glänzende Blättchen; Schmelzpunkt 220°. In Ammoniak mit gelber Farbe löslich.

Citrazinsäureäthylester, $C_6H_4(C_2H_5)NO_4$.

Acetylcitrazinsäure, $C_6H_3(C_2H_3O)_2NO_4$. Krystallinisch.

Citrazinamid, $C_5H_2(OH)_2N.CO.NH_2$. Das Citrazinamid entsteht bei der Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf den Acetylcitronensäureäthylester oder auf den Aconitsäureäthylester [Ruhemann[1], s. auch oben]. Bei der Bildung aus dem Aconitsäureester ist anzunehmen, dass zunächst durch Anlagerung von Wasser sich Citronensäureester bildet, der sich dann in das Citrazinamid umwandelt.

Graues, krystallinisches Pulver; sehr beständig. In Wasser schwer löslich. Stark sauer, löslich in Alkalien und auch in Säuren; wird aus der Lösung in Säuren durch Wasser wieder gefällt. Wird beim Erhitzen mit Salzsäure in Citrazinsäure umgewandelt.

---

[1]) B. (1887) 20, 799 ff. und 3367.

Salz: $Ba(C_6H_5N_2O_3)_2 + 2H_2O$. Schwach gelb gefärbte Nadeln.

Trichlorcitrazinamid (?), $C_6H_3Cl_3N_2O_3$. Gelbbraun gefärbte Krystalle. In Alkalien löslich. Wird beim längeren Kochen mit Wasser zersetzt.

Tribromcitrazinamid (?), $C_6H_3Br_3N_2O_3$. Entsteht bei der Einwirkung von Brom auf die salzsaure Lösung des Citrazinamides.

Gelber krystallinischer Niederschlag; in Alkalien leicht löslich. In feuchtem Zustande wenig beständig.

2. Pyridindicarbonsäuren.

Die der Theorie nach möglichen sechs isomeren Pyridindicarbonsäuren sind sämmtlich bekannt. Ihre Constitution ist aber erst seit kurzer Zeit aufgeklärt worden, und beziehen sich die älteren Angaben über die unten beschriebenen und noch einige andere angebliche Pyridindicarbonsäuren (in Metzger, Pyridin, Chinolin und deren Derivate, Braunschweig 1885, finden sich noch deren acht aufgeführt) zum Theil auf unreine Verbindungen.

Die Pyridindicarbonsäuren bilden sich allgemein:

1. Durch Oxydation der zweifach substituirten homologen Pyridinbasen mit fetten Seitenketten, $C_5H_3N(C_xH_y)_2$.

2. Aus den einfach substituirten homologen Pyridinmonocarbonsäuren, $C_5H_3N(COOH)(C_xH_y)$, durch Oxydation.

3. Beim Erhitzen der Pyridintricarbonsäuren, $C_5H_2N(COOH)_3$, unter Abspaltung von Kohlensäure.

4. Bei der Oxydation des Chinolins, Toluchinolins und anderer Chinolinderivate (Oxychinolin, Chinolinsulfosäure u. s. w.), sowie des Isochinolins.

5. Endlich sind Pyridindicarbonsäuren bei der Oxydation einer Reihe von Pflanzenbasen, wie Cinchonin, Cinchonidin, Chinin, erhalten worden.

Die Pyridindicarbonsäuren sind starke zweibasische Säuren, welche mit den Metallen gut charakterisirte Salze bilden. Andererseits verbinden sich dieselben aber auch noch mit Säuren zu Salzen; durch den Eintritt der beiden Carboxylgruppen in das Pyridin sind die basischen Eigenschaften des letzteren jedoch soweit abgeschwächt, dass diese Salze durch Wasser wieder zerlegt werden.

Beim Erhitzen für sich oder mit Eisessig spalten die Dicarbonsäuren Kohlensäure ab und gehen in Pyridinmonocarbonsäuren bez. in Pyridin über. Hierbei beobachtet man, dass die in der Orthostellung befindliche Carboxylgruppe zuerst Kohlensäure abspaltet. So erhält man daher aus der Chinolinsäure (α-β-Dicarbonsäure) und aus der Isocinchomeronsäure (α-β'-): Nicotinsäure; aus der Lutidinsäure (α-γ-): Isonicotinsäure; die Cinchomeronsäure (β-γ-) bildet gleichzeitig Nicotinsäure und Isonicotinsäure; die Dinicotinsäure (β-β'-) lässt nur Nicotinsäure entstehen; und die Dipicolinsäure endlich zerfällt in Pyridin und kleine Mengen von

Picolinsäure. Dieser Zerfall der Pyridindicarbonsäuren beim Erhitzen ist für die Beurtheilung ihrer Constitution von Wichtigkeit.

Diejenigen Pyridindicarbonsäuren, welche eine Carboxylgruppe in der Orthostellung enthalten, sind dadurch ausgezeichnet, dass in ihrer wässerigen Lösung durch Ferrosulfat charakteristische Färbungen hervorgerufen werden, während die Lösungen der anderen Dicarbonsäuren unverändert bleiben (Skraup).

1) Chinolinsäure, $C_5H_3N(COOH)_2$, α-β-Pyridindicarbonsäure. Chinolin, C_9H_7N, wird bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Chinolinsäure umgewandelt [Hoogewerff und van Dorp [1]), W. Königs [2]), Skraup [3]), Weidel u. Hazura [4]), Nölting u. Collin [5]), Hantzsch [6]) vergleiche auch Dewar, Bull. de la soc. (1872) **18**, 257]. Ebenso verhält sich eine Anzahl von Chinolinderivaten, in welchen die Substituenten in dem Benzolkern sich befinden. So entsteht die Chinolinsäure aus dem Ortho- und Paratoluchinolin (Skraup [7]); aus der Orthochinolinsulfosäure, $C_9H_6N . SO_2OH$, und aus dem Orthooxychinolin, $C_9H_6N . OH$ (O. Fischer und Renouf [8]); aus der Ortho- und Paraoxychinolincarbonsäure, $C_9H_5N(OH)COOH$ (Lippmann und Fleissner [9]); aus dem Amidophenylchinolin, $C_9H_6N . C_6H_4NH_2$ (Jellinek [10]). Ferner bildet sich die Chinolinsäure bei der Oxydation des Phenanthrolins,

$$\begin{array}{l} C_5H_4N - CH \\ \vert \qquad \quad \Vert \\ C_5H_4N - CH \end{array}$$

(Skraup und Vortmann [11]), und des Methylphenanthrolins, $C_{13}H_{10}N_2$ (Skraup und O. W. Fischer [12]).

Zur Darstellung der Chinolinsäure oxydirt man am besten das Chinolin (W. Königs, Skraup und Hantzsch) oder die Orthochinolinsulfosäure (O. Fischer und Renouf) mit Kaliumpermanganat.

Weisse, körnige Krystalle. Schmelzpunkt (bei raschem Erhitzen) 190°; unter lebhafter Entwickelung von Kohlensäure zersetzt sich die Chinolinsäure hierbei, wird wieder fest und bildet Nicotinsäure, welche bei 229° wiederum schmilzt. Verliert bei langsamem Erhitzen schon bei 170° ohne zu schmelzen Kohlensäure und zeigt dann den Schmelzpunkt der Nicotinsäure (Hoogewerff und van Dorp, Skraup, Claus und Collischonn [13]). In Wasser und Alkohol in der Kälte schwer, beim Erwärmen leichter löslich; schwer löslich in Aether und Benzol. Zweibasische Säure; bildet saure und neutrale Salze. Die wässerige Lösung wird durch Eisenvitriol rothgelb gefärbt (Skraup [14]). Giebt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid das dem Phtalsäureanhydrid entsprechende Chinolinsäureanhydrid, $C_5H_3N{<}^{CO}_{CO}{>}O$ (siehe unten). Verbindet sich

---

[1]) B. (1879) **12**, 747 u. A. **204**, 117 u. B. (1883) **16**, R. 425; Rec. des trav. chim. **1**, 1. — [2]) B. (1879) **12**, 983. — [3]) M. **2**, 147 u. B. (1881) **14**, R. 1002. — [4]) M. **3**, 786. — [5]) B. (1884) **17**, 258. — [6]) B. (1886) **19**, 31. — [7]) M. **2**, 157 u. 162. — [8]) B. (1884) **17**, 755 f. — [9]) B. (1886) **19**, 2470 u. M. **8**, 312 u. 325. — [10]) M. **7**, 356. — [11]) M. **3**, 589. — [12]) M. **5**, 527. — [13]) B. (1886) **19**, 2767 [vergl. Claus u. Kramer, B. (1885) **18**, 1247]. — [14]) M. **7**, 211.

wie die Phtalsäure auch mit den Phenolen zu phtaleïnähnlichen Körpern (Nölting und Collin[1]). Geht beim Schmelzen mit Aetzkali in α'-Oxychinolinsäure über (siehe unten). Bildet beim Erhitzen für sich allein (siehe oben), beim Erhitzen des sauren Kaliumsalzes oder beim Erhitzen mit Eisessig (Hoogewerff und van Dorp[2]) Nicotinsäure. Hierdurch wird für die eine Carboxylgruppe die β-Stellung gegenüber dem Stickstoffatom bewiesen. Da eine zweite Pyridinmonocarbonsäure aus der Chinolinsäure nicht erhalten werden kann, so lässt sich für die zweite Carboxylgruppe die Stellung nicht unmittelbar nachweisen; aus der Constitution des Chinolins aber (siehe dieses) und aus der glatten Umwandlung desselben in Chinolinsäure bei der Oxydation ergiebt sich, dass die Chinolinsäure die α-β-Pyridindicarbonsäure ist:

HC CH / HC C CH / β / α / HC C CH / N CH

Chinolin
(Skraup[3])

HC COOH / HC C / β / α / HC C / N COOH

Chinolinsäure

Mit dieser Annahme steht die Thatsache auch im Einklange, dass die Chinolinsäure beim Erhitzen unter Abspaltung von Kohlensäure nur eine Pyridinmonocarbonsäure, die Nicotinsäure, nicht aber auch daneben Picolinsäure bildet; denn es ist bei allen Pyridincarbonsäuren beobachtet worden, dass dieselben in erster Linie aus einer in der α-Stellung befindlichen Carboxylgruppe Kohlensäure ausscheiden. Ferner ergiebt sich hieraus eine Analogie zwischen der Phtalsäure und der Chinolinsäure. Wie jene Säure, in welcher die beiden Carboxylgruppen gleichfalls in der Orthostellung zu einander sich befinden, ein Säureanhydrid bildet, und mit Phenolen sich zu den Phtaleïnen vereinigt; so beobachtet man das Gleiche bei der Chinolinsäure (siehe oben).

Salze (Skraup, Hoogewerff und van Dorp): $K_2A + 2H_2O$. Feine, weisse Nädelchen, äusserst leicht löslich in Wasser.

$KHA + 2H_2O$. Grosse trikline Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser. Beim Erhitzen des Kaliumsalzes auf 240 bis 250° wird Kohlensäure abgespalten und entsteht nicotinsaures Kalium.

Es gelingt nicht, zwei der Stellung der Carboxylgruppe nach verschiedene isomere saure Kaliumsalze darzustellen. Auch bei der trockenen Destillation des Kaliumammoniumsalzes entsteht kein Nitril, sondern nur Nicotinsäure.

$BaA + H_2O$ (Skraup) ($BaA + 1\frac{1}{2}$ oder $2\frac{1}{2}H_2O$, Hoogewerff und van Dorp). Weisse, körnige Krystalle. Sehr schwer löslich in Wasser.

---

[1]) B. (1884) 17, 258. — [2]) B. (1881) 14, 974. — [3]) M. 1, 803 u. B. (1881) 14, R. 537.

Ag_2A. Gallertartiger Niederschlag; wird bald krystallinisch-körnig; lichtempfindlich.

$AgH.A + H_2O$. Glänzende, concentrisch gruppirte Nadeln. Ein übersaures Salz, $AgHA + A$, entsteht hier und da neben dem sauren Salze beim Versetzen der wässerigen Säurelösung mit Silbernitrat. Feine Nadeln (Hoogewerff und van Dorp).

Chinolinsäureanhydrid, $C_5H_3N<^{CO}_{CO}>O$. Entsteht beim Erhitzen von Chinolinsäure mit Essigsäureanhydrid (Bernthsen und Mettegang[1]).

Prismen. Schmelzpunkt 134,5°.

Giebt beim Erhitzen mit Resorcin eine dem Fluoresceïn entsprechende Verbindung: das Fluorazeïn, $C_5H_3N\left\langle\begin{matrix} C\left[\begin{matrix} C_6H_3(OH) \\ O \\ C_6H_3(OH) \end{matrix}\right]O \\ CO \end{matrix}\right.$, das durch Brom in einen eosinähnlichen Farbstoff übergeführt wird (Bernthsen und Mettegang; vergl. auch Nölting und Collin[2]).

Ferner wird das Chinolinsäureanhydrid ähnlich dem Phtalsäureanhydrid bei der Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid in eine der o-Benzoylbenzoësäure entsprechende Verbindung, die β-Benzoylpicolinsäure, $C_5H_3N<^{CO.C_6H_5}_{COOH}$ (s. S. 119), umgewandelt (Bernthsen und Mettegang).

α'-Oxychinolinsäure, $C_5H_2(OH)N.(COOH)_2.(OH:COOH:COOH = \alpha':\alpha:\beta)$. Chinolinsäure wird beim Schmelzen mit Aetzkali in Oxychinolinsäure übergeführt (W. Königs und Körner[3]). Dieselbe Säure entsteht ferner beim Erhitzen der α'-Methoxypyridindicarbonsäure (aus Carbostyril), $C_5H_2(OCH_3)N.(COOH)_2$, mit Salzsäure (W. Königs und Feer[4]) (siehe unten).

Kleine, farblose Krystalle. Schwärzt sich beim Erhitzen gegen 254°, ohne zu schmelzen. Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung tiefroth; Eisenvitriol lässt dieselbe unverändert. Starke, zweibasische Säure; bildet leicht saure Salze.

Beim Erhitzen mit Wasser auf 195° geht die α'-Oxychinolinsäure unter Kohlensäureabspaltung in α'-Monooxynicotinsäure (siehe diese) über (W. Königs und Geigy[5]); bei der Destillation des sauren oxychinolinsauren Silbers entsteht α-Oxypyridin (siehe dieses) (Königs und Körner, Königs und Geigy).

Die Bildung der Oxychinolinsäure aus der Chinolinsäure ist ganz analog der Bildung der Oxycinchoninsäure, $C_9H_5N.(OH)COOH$, aus der Cinchoninsäure, $C_9H_6N.COOH$. Da nun bei dieser letzteren Reaction eine Carbonsäure des Carbostyrils, $C_9H_6N(OH)$, entsteht und diese Ver-

[1]) B. (1887) 20, 1208. — [2]) B. (1884) 17, 258. — [3]) B. (1883) 16, 2158. — [4]) B. (1885) 18, 2398 u. B. (1886) 19, 2432. — [5]) B. (1884) 17, 589.

bindung die Hydroxylgruppe in der α-Stellung enthält, so schliessen Königs und Körner, dass auch in der Oxychinolinsäure die Hydroxylgruppe eine α-Stellung zum Stickstoffatom einnimmt. Da aber in der Chinolinsäure die beiden Carboxylgruppen bereits die α- bez. die β-Stellung einnehmen, so muss die Hydroxylgruppe in der α'-Stellung stehen. Die Constitution der Oxychinolinsäure ist demnach durch folgende Formel auszudrücken:

COOH

(OH) COOH

N

(W. Königs und Körner, Königs und Geigy).

Diese Beweisführung findet eine Bestätigung durch die Bildung der Oxychinolinsäure aus dem Amidocarbostyril (siehe unten).

Salze, AgHA. Lange Nadeln. — CaH.A + 2 aq. Nadeln.

α'-Methoxypyridindicarbonsäure, $C_5H_2(OCH_3)N(COOH)_2$ (α'-Methoxychinolinsäure). Amidocarbostyrilmethyläther, $C_9H_5N(OCH_3)NH_2$, wird durch Kaliumpermanganat zu Methoxypyridindicarbonsäure oxydirt (W. Königs und Feer[1]).

Nadeln. Schmelzpunkt 140°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig. Die wässerige Lösung wird durch Eisenvitriol gelb gefärbt. Giebt beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 120° unter Abspaltung von Chlormethyl Oxychinolinsäure; beim Erhitzen mit Wasser auf 200° wird α'-Oxynicotinsäure gebildet. Da in dem Amidocarbostyril, wie in dem Carbostyril die Hydroxylgruppe in der α-Stellung zu dem Stickstoffatom steht, so folgt das Gleiche auch für die aus dem ersteren erhaltene Methoxychinolinsäure und für die Oxychinolinsäure (Königs und Feer).

Salz, AgH.A. Weisse Nadeln.

2) Lutidinsäure, $C_5H_3N(COOH)_2 + H_2O$, α-γ-Pyridindicarbonsäure. Entsteht bei der Oxydation des α-γ-Lutidins, $C_5H_3N(CH_3)_2$, mit Kaliumpermanganat [Weidel und Herzig[2]), Ladenburg und Roth[3]), Voges[4])]; ebenso aus dem Thierölcollidin oder Methyläthylpyridin, $C_5H_3N(CH_3)(C_2H_5)$ (Weidel und Pick[5]), und aus dem Parvolin, $C_9H_{13}N$ (Waage[6]). Ferner durch Oxydation der α-γ-Picolincarbonsäure, $C_5H_3N(CH_3)COOH$ (Böttinger[7]).

Weisse Nadeln oder silberglänzende, farblose Krystallblättchen. Schmelzpunkt 239 bis 240° (Voigt), 235° (Ladenburg und Roth).

---

[1]) B. (1885) 18, 2398 u. B. (1886) 19, 2432. — [2]) Wien. Akad. Ber. 1879, November-Heft; M. 1, 20 u. B. (1880) 13, R. 2422. — [3]) B. (1885) 18, 915 u. 1593; A. 247, 37. — [4]) B. (1885) 18, 3162. — [5]) M. 5, 660. — [6]) M. 4, 726 u. B. (1883) 16, R. 2666. — [7]) B. (1887) 14, 68 u. (1884) 17, 93; vergl. Voigt, A. 228, 51 u. B. (1885) 18, R. 280, sowie Böttinger, ibid. 3461.

In Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich. Die wässerige Lösung der Säure wird durch Eisenvitriollösung rothgelb gefärbt; Verunreinigungen bedingen eine tiefrothe Färbung (Ladenburg und Roth). Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt verliert die Säure Kohlensäure und geht in Isonicotinsäure (γ, $C_5H_4N.COOH$) über. Da nur diese Säure hierbei entsteht, so folgt daraus, dass in der Lutidinsäure die eine Carboxylgruppe in der γ-Stellung, die andere aber in der α-Stellung sich befindet [Skraup [1]), Ladenburg und Roth [2]), Hantzsch [3])]. Bei der trockenen Destillation des Kalksalzes entsteht Pyridin. Durch Einwirkung von Chlorphosphor wird ein bei 203° schmelzendes, in farblosen Nadeln krystallisirendes Chlorid gebildet.

Salze, K_2A. Hygroskopische Nadeln. — KHA. Krystallwarzen. — $(NH_4)_2A$. Hygroskopische, feine Nadeln. — $(NH_4)H.A$. Nadeln. — CaA + H_2O. Schüppchen. — CaA + $3H_2O$ (oder H_2O) (Weidel u. Herzig) (+ $5H_2O$, Voges). — MgA + $5H_2O$. Glanzlose, kleine Nadeln. — BaA + H_2O (oder $3H_2O$). — CuA + $3H_2O$. Lichtblaugrünes, in Wasser unlösliches Pulver. — Ag_2A. — CdA + $2H_2O$. Farblose Krystalle.

3) Isocinchomeronsäure, $C_5H_3N(COOH)_2 + H_2O$, α-β'-Pyridindicarbonsäure. Entsteht bei der Oxydation des α-β'-Lutidins, $C_5H_3N(CH_3)_2$ (Weidel und Herzig [4]), mittelst Kaliumpermanganat; ferner ebenso aus dem α-Methyl-β'-Aethylpyridin (Aldehydcollidin), $C_5H_3N(CH_3)(C_2H_5)$ (Dürkopf u. Schlaugk [5]), aus der α'-Methylnicotinsäure, $C_5H_3N(CH_3)COOH$ (Dürkopf u. Schlaugk [5]), und aus der α-α'-β'-Pyridintricarbonsäure, $C_5H_2N(COOH)_3$, beim Erhitzen des sauren Kaliumsalzes (Weiss [6]).

Weisses, aus mikroskopisch kleinen Schüppchen bestehendes Pulver. Schmelzpunkt (der wasserfreien Säure) 236 bis 237°; nur theilweise unzersetzt sublimirbar. In kaltem Wasser nahezu unlöslich; schwer löslich auch in siedendem Wasser und Alkohol; leichter löslich in schwach mit Mineralsäuren angesäuertem Wasser. Unlöslich in Aether. Die wässerige Lösung der Säure wird durch Eisenvitriol röthlichgelb gefärbt (Skraup [7]); beim Erhitzen mit Kupferacetat wird ein krystallinischer, blauvioletter Niederschlag gefällt. Geht beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt oder mit Eisessig unter Kohlensäureentwickelung in Nicotinsäure über; bei der trockenen Destillation mit Kalk entsteht Pyridin. Die α-β'-Stellung der beiden Carboxylgruppen folgt aus der Spaltung der Isocinchomeronsäure in Nicotinsäure und aus ihrer Bildung beim Erhitzen der α-α'-β'-Pyridintricarbonsäure, welche auf synthetischem Wege erhalten werden kann (siehe unten).

Salze, $(NH_4)_2A$. Mikroskopische, prismatische Nadeln.

---

[1]) M. 1, 805 u. B. (1881) 14, R. 537. — [2]) B. (1885) 18, 918. — [3]) B. (1886) 19, 289. — [4]) Wien. Akad. Ber. 1879 [80], 2, 821; M. 1, 4 u. 6, 976; B. (1880) 13, R. 2422 u. B. (1886) 19, R. 144; vergl. auch Dewar, Zeitschr. f. Chem. 1871, 116 u. Ramsay, Jahresb. 1877, 436 u. 1878, 438, sowie Lunge und Rosenberg, B. (1887) 20, 134. — [5]) B. (1887) 20, 1660 u. B. (1888) 21, 294; vergl. auch Dürkopf, B. (1885) 18, 3434. — [6]) B. (1886) 19, 1311. — [7]) M. 7, 211.

$(NH_4).H.A + H_2O$. Trikline Prismen, zu Drusen vereinigt. Charakteristisch; die krystallographischen Eigenschaften siehe Weidel und Merz[1]). Schmelzpunkt 253 bis 254°.

$K_2A + H_2O$. Feine Krystallkörner.

$KHA + \frac{1}{2}H_2O$. Farblose, harte, büschelig verwachsene Nadeln.

$MgA + 5H_2O$. Haarfeine, weisse, zu Drusen verwachsene Nädelchen.

$CaA + 2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag; wasserfrei feine, atlasglänzende, büschelig vereinigte Nadeln.

$Ca(HA)_2 + 3H_2O$. Kurze, zugespitzte, mikroskopische Prismen.

$CuA + H_2O$. Blauvioletter, undeutlich krystallinischer Niederschlag.

4) Dipicolinsäure, $C_5H_3N(COOH)_2$, α-α'-Pyridindicarbonsäure. Das α-α'-Lutidin, $C_5H_3N(CH_3)_2$, wird durch Kaliumpermanganat zu Dipicolinsäure oxydirt [Ladenburg u. Roth[2]), Hantzsch[3]), Epstein[4]), Roth u. Lange[5])]; ebenso das α-α'-Methyläthylpyridin, $C_5H_3NCH_3C_2H_5$ (Schultz[6]).

Zarte, silberweiss glänzende, lange Nadeln oder glänzende, harte, blätterige Prismen. (Die erstere Modification ist in Wasser leichter löslich als die zweite.) Schmelzpunkt 226° (Ladenburg, Roth, Lange), 236° (Hantzsch, Epstein). Enthält $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser (Epstein). Löslich in Alkohol, schwer löslich in Aether. Beim Schmelzen der Säure wird Kohlensäure abgespalten und Pyridin gebildet; beim Erhitzen mit Eisessig entsteht daneben Picolinsäure (Hantzsch). Die wässerige Lösung wird durch Eisenvitriol gelbroth gefärbt (Skraup[7]). Zweibasische Säure. Giebt in stark salzsaurer Lösung mit Platinchlorid ein in Prismen sich ausscheidendes Doppelsalz, das durch Wasser wieder zerlegt wird.

Salze, $CaA + 2H_2O$. Mikrokrystallinische Prismen. — CuA. Stark glänzende, feine Nadeln; leicht zersetzlich.

5) Cinchomeronsäure, $C_5H_3N(COOH)_2$, β-γ-Pyridindicarbonsäure. (Fürth[8]).

Cinchomeronsäure entsteht bei der Oxydation des β-Collidins (Oechsner de Coninck, vergl. S. 75, Anm. 2) und ebenso aus der γ-β-Picolincarbonsäure, $C_5H_3N(COOH)CH_3$, mit Kaliumpermanganat (Hoogewerff und van Dorp[9]); ferner aus der Carbocinchomeronsäure oder α-β-γ-Pyridintricarbonsäure, $C_5H_2N(COOH)_3$, beim Erhitzen für sich oder mit Eisessig unter Kohlensäureabspaltung [Hoogewerff und van Dorp[10]), Skraup[11]), Fürth[8])]; daher auch aus der Cinchoninsäure oder γ-Chinolincarbonsäure, C_9H_6NCOOH, bei der Oxydation, indem zunächst α-β-γ-Pyridintricarbonsäure entsteht, die dann Kohlensäure verliert und sich in Cinchomeronsäure umwandelt (Skraup[12]); ferner aus der Apophyllen-

---

[1]) M. 1, 10 u. 6, 980. — [2]) B. (1885) 18, 53 u. B. (1886) 19, 289; A. 247, 32. — [3]) B. (1885) 18, 1744. — [4]) A. 231, 1 ff. u. B. (1886) 19, R. 18. — [5]) B. (1886) 19, 786. — [6]) B. (1887) 20, 2720. — [7]) M. 7, 211. — [8]) M. 2, 425 u. B. (1881) 14, R. 2252. — [9]) B. (1881) 14, 646. — [10]) B. (1879) 12, 747; B. (1880) 13, 61; B. (1881) 14, 974; A. 204, 106. — [11]) B. (1879) 12, 2333 u. B. (1880) 13, R. 1869; M. 1, 184. — [12]) B. (1879) 12, 1107.

säure, $C_5H_3(COOH)NCH_3 \diagdown CO \diagup O$ beim Erhitzen mit Salzsäure auf 240 bis 250° neben Chlormethyl (v. Gerichten[1]); aus dem Isochinolin, C_9H_7N, durch Oxydation (Hoogewerff und van Dorp[2]); sowie aus einigen natürlich vorkommenden Alkaloiden bei der Oxydation, so aus dem Cinchonin (daher der Name Cinchomeronsäure, von Cinchonin und μέρος) mittelst Salpetersäure (Weidel[3]); ebenso aus dem Cinchonidin (Weidel[4]) und aus dem Chinin (Weidel und von Schmidt[5]).

Zur Darstellung der Cinchomeronsäure verwendet man am besten die α-β-γ-Pyridintricarbonsäure, welche durch Oxydation der Cinchoninsäure erhalten wird (Skraup).

Farblose, körnige Krystalle, Prismen oder rosettenförmig vereinigte kurze Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol). Schmelzpunkt 258 bis 259° (Skraup[6]), 266 bis 268° (v. Gerichten[7]). Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Aether. Die wässerige Lösung wird durch Eisenvitriol nicht gefärbt. Giebt mit Kupferacetat beim Erwärmen eine hellblaue Trübung, die beim Erkalten völlig wieder verschwindet (Hoogewerff und van Dorp). Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in Cinchonsäure, $C_7H_6O_5$, über (Weidel und von Schmidt). Beim Schmelzen zersetzt sich die Säure und bildet Nicotinsäure und Isonicotinsäure (Hoogewerff und van Dorp[8]). Daraus folgt für die beiden Carboxylgruppen die β- und die γ-Stellung. Geht beim Behandeln mit Jodmethyl in Apophyllensäure über (Roser[9]). Zweibasische Säure; verbindet sich mit Säuren zu Salzen, die durch Wasser wieder zerlegt werden.

Salze, $Na_2A + 2H_2O$. Wasserhelle Tafeln. — NaHA. Körnige Krystalle. — Ag_2A. Prismen. — AgHA. Krystallinisch. — CaA + $3H_2O$. Wasserklare, prismatische Krystalle.

BaA + $1\frac{1}{2}H_2O$. Concentrisch gruppirte, schwer lösliche Nadeln.

CuA + $4H_2O$. Dunkelblauer, krystallinischer Niederschlag.

Ag_2A. Weisser Niederschlag.

Salzsaures Salz, $C_5H_3(COOH)_2NHCl$. Kurze, dicke, monokline Prismen. Wird durch Wasser zersetzt.

Platinchloriddoppelsalz, $[C_5H_3(COOH)_2N.HCl]_2 + PtCl_4$. Gelbe Krystallblätter oder Prismen.

Apophyllensäure, $C_8H_7NO_4 = C_5H_3(COOH)NCH_3 \diagdown CO \diagup O$. Entsteht beim Erwärmen von Cinchomeronsäure, $C_5H_3N(COOH)_2$, mit Jodmethyl und ebenso aus der α-β-γ-Pyridintricarbonsäure, $C_5H_2N(COOH)_3$, unter

---

[1]) B. (1880) 13, 1636 u. A. 210, 79. — [2]) Rec. des trav. chim. 4, 285 u. B. (1886) 19, R. 27. — [3]) A. 173, 96. — [4]) Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 72, 1 u. Jahresber. (1875) 772. — [5]) B. (1879) 12, 1146; vergl. auch Ramsay und Dobbie, B. (1878) 11, 325. — [6]) B. (1882) 15, 1507. — [7]) B. (1880) 13, 1636. — [8]) Ibid. 64 u. A. 204, 117. — [9]) A. 234, 116 u. B. (1886) 19, R. 706.

Kohlensäureabspaltung (Roser[1]); ferner bei der Oxydation von Cotarnin, $C_{12}H_{13}NO_3$, mit Braunstein und Schwefelsäure (Wöhler[2]), oder mit Salpetersäure [Anderson[3]), v. Gerichten[4])], sowie bei der Oxydation von Bromtarkonin, $C_{11}H_8BrNO_3$, mittelst Chromsäure und Schwefelsäure neben Bromoform (v. Gerichten[5]).

Farblose Rhombendodekaëder (der apophyllitähnlichen Krystallform halber Apophyllensäure genannt); aus heiss gesättigter Lösung wasserfrei, in büschelförmig zusammengelagerten, kurzen Nadeln. Schmelzpunkt 241 bis 242° (unter Zersetzung). Ziemlich schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser; unlöslich in Alkohol und Aether. Einbasisch.

Beim Behandeln mit Natriumamalgam entwickelt sich Ammoniak. Verbindet sich mit Säuren zu Salzen. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 240 bis 250° zerfällt die Apophyllensäure in Chlormethyl und Cinchomeronsäure. Aus diesem Zerfall und aus ihrer Bildungsweise beim Erhitzen der Cinchomeronsäure mit Jodmethyl ergiebt sich, dass die Apophyllensäure eine betaïnartige Verbindung ist und die oben angeführte Constitution besitzt.

Salze, Ag_2A. Leicht in Wasser lösliches Krystallpulver. — $Ag_2A . AgNO_3$. Krystallinischer, in Wasser wenig löslicher Niederschlag, der beim Erhitzen heftig explodirt.

Platinchloriddoppelsalz, $(C_8H_7O_4N . HCl)_2 + PtCl_4$. Gelbe Krystalle. Schmelzpunkt 235°.

Bromapophyllensäure, $C_5H_2Br(COOH)NCH_3 + 2H_2O$.
(N und CO über O verbunden: $\diagdown CO \diagup O$)

Beim Behandeln von Bromtarkonin, $C_{11}H_8BrNO_3$, mit Bromwasser entsteht zunächst Cuprin, $C_{11}H_7NO_3$, und hierauf Bromapophyllensäure (v. Gerichten[6]).

Farblose Prismen. Schmelzpunkt 204 bis 205°. In Wasser und Alkohol löslich. Eisenvitriol giebt in der wässerigen Säurelösung keine Färbung.

Von Bromwasser wird Bromapophyllensäure in Dibromapophyllin, $C_{14}H_{10}Br_4N_2O_4$, und Kohlensäure umgewandelt:

$$2C_8H_6BrNO_4 + 2Br_2 = C_{14}H_{10}Br_4N_2O_4 . 2HBr + 2CO_2.$$

(Die letztere Verbindung giebt mit Salzsäure auf 180° erhitzt Chlormethyl, Kohlensäure, Dibrompyridin und Methyldibrompyridylammoniumchlorid, $C_5H_3Br_2N . CH_3Cl$.)

Salz, $Ba(A)_2 + 3H_2O$. Kleine, weisse, verfilzte Nadeln.

Platinchloriddoppelsalz, $(C_8H_6BrNO_4 . HCl)_2PtCl_4$. Orangerothe, hexagonale Tafeln.

6) Dinicotinsäure, $C_5H_3N(COOH)_2$, β-β'-Pyridindicarbonsäure. Dinicotinsäure entsteht beim Erhitzen der α-β-β'-Pyridintricarbonsäure, $C_5H_2N(COOH)_3$, für sich allein auf 150° oder mit Eisessig [Weber[7]),

---

[1]) A. **234**, 116 u. B. (1886) **19**, R. 706. — [2]) A. **50**, 24. — [3]) A. **86**, 196. — [4]) B. (1880) **13**, 1635. — [5]) A. **210**, 85 u. B. (1881) **14**, R. 2833. — [6]) A. **210**, 91. — [7]) A. **241**, 12.

Riedel[1])] und ebenso aus der symmetrischen Pyridintetracarbonsäure, $C_5HN(COOH)_4$ (α-α'-β-β') unter Kohlensäureabspaltung (Hantzsch und Weiss[2]).

Farblose Krystalle. Schmelzpunkt 323°, unter Zersetzung (Weber). Zerfällt theilweise schon bei niederer Temperatur, ohne zu schmelzen in Kohlensäure und Nicotinsäure. In Wasser schwer löslich. Zweibasische Säure. Verbindet sich auch mit Säuren zu Salzen, die durch Wasser zerlegt werden. Ihre Constitution ergiebt sich aus ihrer Darstellung aus der symmetrischen Pyridintetracarbonsäure.

Salze, Ag_2A. — PbA + $2H_2O$. Krystallinisch.

Salzsaures Salz, $C_5H_3(COOH)_2N.HCl + 2H_2O$. Nadelförmige Krystalle. Durch Wasser zerlegbar.

Platinchloriddoppelsalz, $(C_5H_3(COOH)_2.N.HCl)_2 + PtCl_4$. Orangerothe Nadeln.

Eine Oxypyridindicarbonsäure von noch nicht sicher festgestellter Zusammensetzung ist endlich die:

Chelidammsäure oder Ammonchelidonsäure, $C_5H_2(OH)N.(COOH)_2 + H_2O$ (OH:COOH:COOH = $\gamma:\alpha:\alpha'$?). Entsteht bei der Einwirkung von Ammoniak auf Chelidonsäure, $C_7H_4O_6$, unter Wasseraustritt [Lietzenmayer[3]), Lieben und Haitinger[4]), Lerch[5])]. [Die Salze der Chelidammsäure bilden sich schon beim Behandeln der chelidonsauren Salze mit Ammoniak (Lerch)].

Rhombische Prismen (Lerch). Weisses Pulver (Lieben und Haitinger). In Wasser und in Alkohol schwer löslich. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenvitriol und Eisenchlorid eine rothe Färbung. Geht beim Erhitzen für sich oder mit Wasser unter Kohlensäureabspaltung in γ-Oxypyridin über (Lieben und Haitinger[6]). Bildet beim Erhitzen mit Zinkstaub Pyridin. Verbindet sich mit Säuren zu Salzen, die durch Wasser wieder zerlegt werden. Enthält zwei Carboxylgruppen, bildet aber drei Reihen von Salzen.

Durch die Ueberführung der Ammonchelidonsäure in γ-Oxypyridin und in Pyridin wird die Annahme bestätigt, dass die erstere Verbindung eine Oxypyridindicarbonsäure ist (Lieben und Haitinger) und wird gleichzeitig die γ-Stellung für die Hydroxyl- bez. CO-Gruppe (vergl. beim Oxypyridin) wahrscheinlich gemacht.

Ammonchelidonsäure-Aethyläther, $C_5H_2(OH)N(COOC_2H_5)_2 + H_2O$ (Lerch[7]). Lange, seidenglänzende Nadeln. Schmelzpunkt 80 bis 81°. In Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich.

Saurer Aethyläther der Chelidammsäure. Entsteht beim Kochen des neutralen Aethers mit Wasser. Kurze, dicke, garbenförmig vereinigte Säulen. Schmelzpunkt über 200°.

---

[1]) B. (1883) 16, 1615; vergl. Hantzsch und Weiss, B. (1886) 19, 288. — [2]) B. (1886) 19, 286. — [3]) Inaug.-Diss., Erlangen 1878. — [4]) M. 4, 275; 6, 285; B. (1883) 16, R. 1261 u. B. (1885) 18, R. 381. — [5]) M. 5, 383 u. B. (1884) 17, R. 425. — [6]) M. 4, 339 u. B. (1883) 16, R. 1261. — [7]) M. 5, 389.

Salze, $Pb_3(C_7H_2NO_5)_2$. Seideglänzende Nadeln.

$PbC_7H_3NO_5$. Feines, schneeweisses, aus feinen Nadeln bestehendes Pulver.

$Pb(NH_4) . C_7H_2NO_5$. Durchsichtige Nadeln.

Alle drei Bleisalze geben beim Erhitzen über 250° neben Kohlensäure Oxypyridin.

$PbAgC_7H_2NO_5$. Weisses Pulver.

$Pb_2Ba(C_7H_2NO_5)_2 + 3 H_2O$. Kurze, feine Nadeln oder lange, rhombische Säulen.

$PbKC_7H_2NO_5 + 3 H_2O$. Weisses Pulver.

$Ag_2 . C_7H_3NO_5$. Gallertartiger Niederschlag.

$Ca . C_7H_3NO_5 + 2 H_2O$. Seideglänzende, nadelförmige Krystalle.

$Ca_3(C_7H_2NO_5)_2$. Durchsichtige, schwach gelblich gefärbte Prismen.

$CaNH_4 . C_7H_2NO_5 + 2 H_2O$. Weisses Pulver.

Salzsaure Ammonchelidonsäure, $C_5H_2OH(COOH)_2N . HCl$. Glänzende Krystalle (Haitinger und Lieben).

Dichlorammonchelidonsäure, $C_5Cl_2(OH)N(COOH)_2 + H_2O$. Entsteht beim Behandeln einer alkalischen Lösung von Chelidammsäure mit Chlorgas (Lerch [1]).

Feine, durchsichtige Nadeln. In Wasser und Alkohol löslich. Giebt mit Eisenchlorid eine purpurrothe Färbung.

$Ag_3 . C_7Cl_2NO_5$. Feine Nadeln.

$Pb_3(C_7Cl_2NO_5)_2$. Krystallinisch.

Dibromammonchelidonsäure, $C_5Br_2(OH)N(COOH)_2 + 2 H_2O$. Bei der Behandlung von Chelidammsäure mit Bromwasser entstehend [Lerch [2]), Haitinger und Lieben [3])].

Farblose, lange Nadeln oder Prismen. In Wasser und Alkohol löslich. Wird durch Eisenchlorid fuchsinroth gefärbt. Giebt beim Erhitzen Dibromoxypyridin, $C_5H_3Br_2NO$. Zweibasische Säure; bildet aber auch sogenannte basische Salze, indem ein drittes Wasserstoffatom (der alkoholischen Hydroxylgruppe) durch Metall ersetzt wird. Verbindet sich nicht mehr mit Säuren.

$Ag_2C_7HBr_2NO_5$. Verfilzte Nadeln.

Dijodammonchelidonsäure, $C_7H_3J_2NO_5$. Entsteht wie die Chlorchelidammsäure beim Behandeln einer alkalischen Lösung von Chelidammsäure mit Jod (Lerch).

Lange, feine Nadeln.

Methylammonchelidonsäure, $C_5H_2ON(CH_3)(COOH)_2$. Entsteht bei Einwirkung von Methylamin auf die Chelidonsäure (Haitinger und Lieben [4]).

Glänzende Krystallkörner; in Wasser leichter löslich als die Ammonchelidonsäure. Wird durch Eisenchlorid intensiv gelb gefärbt. Verbindet sich mit Säuren zu wenig beständigen Salzen; bleibt beim Erhitzen mit Salzsäure unverändert (spaltet kein Chlormethyl ab), wird aber beim Erhitzen auf 180° in Kohlensäure und Methyloxypyridin zerlegt.

Salzsaure Methylammonchelidonsäure, $C_5H_2OCH_3(COOH)_2N . HCl$. Glänzende Krystalle.

---

[1]) M. 5 399. — [2]) M. 5, 397. — [3]) M. 4, 275 u. 6, 291. — [4]) M. 6, 293 ff.

Dibrommethylammonchelidonsäure, $C_6Br_2ON(CH_3)(COOH)_2$. Zweibasische Säure. Geht beim Erhitzen in Dibrommethyloxypyridin, $C_5H_2Br_2ONCH_3$, über (Haitinger und Lieben).

Phenylammonchelidonsäure, $C_5H_2ON(C_6H_5)(COOH)_2 + H_2O$. Bildet sich beim Erhitzen von Anilin mit Chelidonsäure bei Gegenwart von Wasser (Haitinger und Lieben).

Seideglänzende Nadeln. Wird durch Eisenchlorid gelb gefärbt. Geht beim Erhitzen in Phenyloxypyridin (s. S. 100) über.

3. Pyridintricarbonsäuren.

Die sechs der Theorie nach möglichen Pyridintricarbonsäuren sind sämmtlich bekannt. Sie können erhalten werden durch Oxydation dreifach substituirter Homologer des Pyridins, $C_5H_2N(C_xH_y)_3$; ferner ebenso aus den Lutidinmonocarbonsäuren, $C_5H_2N(CH_3)_2(COOH)$, und aus den Picolindicarbonsäuren, $C_5H_2N(CH_3)(COOH)_2$; aus Chinolinderivaten, in welchen ein Alkylrest in den Pyridinkern eingetreten ist, und aus verschiedenen natürlich vorkommenden Pflanzenbasen. Endlich wandelt sich die Pyridinpentacarbonsäure, $C_5N(COOH)_5$, beim Erhitzen unter Abgabe von 2 Mol. Kohlensäure in eine Pyridintricarbonsäure um.

Auch die Pyridintricarbonsäuren spalten leicht Kohlensäure beim Erhitzen ab und gehen in Pyridindicarbonsäuren, Pyridinmonocarbonsäuren oder in Pyridin über. Sie sind starke, dreibasische Säuren, welche mit anderen Säuren (Salzsäure) nur lockere Verbindungen eingehen.

1) α-β-γ-Pyridintricarbonsäure, $C_5H_2N(COOH)_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$. (α-)Carbocinchomeronsäure (von Weidel zuerst „Oxycinchomeronsäure" genannt). Die Carbocinchomeronsäure wird erhalten bei der Oxydation der Lutidincarbonsäure, $C_5H_2N(CH_3)_2(COOH)(\alpha:\gamma:\beta)$, mittelst Kaliumpermanganat (Michael[1]); ferner ebenso aus der Methylchinolinsäure, $C_5H_2N(CH_3)(COOH)_2(\alpha:\beta:\gamma)$ (Hoogewerff und van Dorp[2]); aus dem Lepidin oder γ-Methylchinolin, $C_9H_6NCH_3$ (Hoogewerff und van Dorp[3]); aus der Cinchoninsäure oder Py-γ-Chinolincarbonsäure, $C_9H_6N.COOH$ (Skraup[4]); aus der α- und β-Oxycinchoninsäure, $C_9H_5N(OH)COOH$ (Weidel und Cobenzl[5]); aus Chininsäure oder Paramethoxycinchoninsäure, $C_9H_5N(OCH_3)COOH$ (Skraup[6]); sowie aus verschiedenen natürlich vorkommenden Alkaloiden: aus dem Chinin, Cinchonin, Chinidin und Cinchonidin mittelst Kaliumpermanganat [Hoogewerff und van Dorp[7]), Ramsay und Dobbie[8])] oder mittelst Salpetersäure (aus dem

---

[1]) B. (1885) 18, 2026. — [2]) Rec. des trav. chim. 2, 1 u. B. (1883) 16, R. 1382. — [3]) B. (1880) 13, 1640. — [4]) Wien. Akad. Ber. Juli 1879; M. 1, 184; B. (1879) 12, 2331 u. A. 201, 308. — [5]) M. 1, 865 u. 2, 577. — [6]) M. 2, 600. — [7]) A. 214, 84 u. B. (1879) 12, 158 u. 1287; B. (1880) 13, 152. — [8]) Journ. Chem. Soc. 35, 189.

Cinchonin) (Weidel[1]); sowie aus dem Papaverin mit Chamäleonlösung (Goldschmidt[2]).

Durchsichtige, tafelförmige Krystalle. Bräunt sich auf 190 bis 200° erhitzt und schmilzt bei 249 bis 250° unter starker Gasentwickelung (Skraup), 244 bis 250° (Hoogewerff und van Dorp).

In Wasser leicht löslich, in Alkohol, Aether und Benzol sehr wenig löslich. Concentrirte, wässerige Lösungen werden durch Eisenvitriol blutroth, verdünnte rothgelb gefärbt. Beim Erhitzen für sich oder beim Kochen mit Eisessig zerfällt sie in Kohlensäure, Cinchomeronsäure und Isonicotinsäure (Skraup). Durch Natriumamalgam wird die Carbocinchomeronsäure in Ammoniak und Cinchonsäure, $C_7H_8O_6$, gespalten. Die Constitution der α-Carbocinchomeronsäure ergiebt sich aus ihren Bildungsweisen, vor Allem derjenigen aus der Lutidincarbonsäure und aus ihrem Zerfall in Cinchomeronsäure und Kohlensäure.

Salze, $K_3A + 3H_2O$. Glänzende Blättchen.
$Ca_3(A)_2 + 14H_2O$ ($13H_2O$ nach Skraup). Nadeln.
$CaHA + 2\frac{1}{2}H_2O$. Krystallinisch.
$Ba_3(A)_2 + 16H_2O$.
$Cd_3(A)_2 + 6H_2O$.
Neutrales α-pyridintricarbonsaures Kupfer, $Cu_3(A)_2 + 9H_2O$.
Saures α-pyridintricarbonsaures Kupfer, $CuHA + 3\frac{1}{2}H_2O$.
$Cu(H_2A)_2 + 2H_2O$.
$Ag_3A + 2H_2O$.
$Ag_2H.A + H_2O$.
$Ag.H_2A + H_3A + 2\frac{1}{2}H_2O$. Zugespitzte Säulen.
Carbocinchomeronsäure-Aethylester. Krystalle.
Carbocinchomeronsäurechlorid. Flüssigkeit. Siedepunkt 205 bis 206°.

2) α-β-β'-Pyridintricarbonsäure, $C_5H_2N(COOH)_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$, Carbodinicotinsäure. Entsteht bei der Oxydation der α-Picolin-β-β'-dicarbonsäure, $C_5H_2N(COOH)_2CH_3$, mittelst Kaliumpermanganat (Weber[3]), sowie durch Oxydation des Dimethyläthylpyridins, $C_5H_2N(CH_3)_2C_2H_5$ (α:β:β') (Dürkopf und Schlaugk[4]).

Farblose, harte, kugelige Krystallaggregate. Verliert schon wenig über 100° Kohlensäure und geht beim Erhitzen auf 150° in Dinicotinsäure (Schmelzpunkt 323°) über; in Wasser löslich. Die wässerige Lösung wird durch Eisenvitriol intensiv roth gefärbt. Ihre Constitution ergiebt sich aus derjenigen der Picolindicarbonsäure, aus welcher sie entsteht.

Salz, $Ca_3(A)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Krystallinisch.

3) α'-β-γ-Pyridintricarbonsäure, $C_5H_2N(COOH)_3 + 2H_2O$, Berberonsäure oder α'-Carbocinchomeronsäure. Entsteht bei der Oxydation des Berberins mit Salpetersäure [Weidel[5]), Fürth[6])].

Trikline Prismen. Schmelzpunkt 243° (unter Zersetzung). Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Die wässerige Lösung wird durch

[1]) A. 173, 101 u. B. (1879) 12, 415. — [2]) M. 6, 376, 397, 958 u. B. (1885) 18, R. 449. — [3]) A. 241, 11 u. B. (1887) 20, R. 633. — [4]) B. (1888) 21, 2707. — [5]) Wien. Akad. Ber. 2. Abth. 1878, Juniheft und B. (1879) 12, 410. — [6]) M. 2 416 u. B. (1881) 14, R. 2251.

Eisenvitriol blutroth gefärbt. Starke dreibasische Säure. Verbindet sich auch mit Salzsäure zu einer wenig beständigen Verbindung.

Zerfällt beim Erhitzen auf höhere Temperatur in Nicotinsäure, Isonicotinsäure und in Pyridin. Beim Erhitzen mit Eisessig auf 140° entsteht unter Abspaltung von Kohlensäure Cinchomeronsäure.

Die Berberonsäure ist zeitweilig als identisch angesehen worden mit der α-Carbocinchomeronsäure [1]), mit welcher sie in vielen Eigenschaften grosse Aehnlichkeit, aber nicht völlige Uebereinstimmung zeigt. Aus der Spaltung der Berberonsäure in Cinchomeronsäure, Nicotinsäure und Isonicotinsäure beim Erhitzen ergiebt sich jedenfalls, dass zwei der Carboxylgruppen in der β- und γ-Stellung stehen, während die α-Stellung der dritten Carboxylgruppe aus dem Verhalten der Säure gegen Eisenvitriol folgt. Da nun aber eine Identität der Berberonsäure mit der Carbocinchomeronsäure anscheinend nicht vorliegt, so können in jener Säure die drei Carboxylgruppen nur die α'-, β- und γ-Stellung einnehmen [2]).

Salze, $K_3A + 4\frac{1}{2} H_2O$. Grosse, glänzende Prismen.
$K_2H.A + 3 H_2O$. Weisse, rhombische Tafeln.
$KH_2A + 1\frac{1}{2} H_2O$. Gelbliche, glänzende Nadeln.
$Ca_3(A)_2 + 8 H_2O$. Weisse, glänzende Nadeln.
$Cd_3(A)_2 + 4 H_2O$. Atlasglänzende, verfilzte Nadeln.
Ag_3A.

4) β-γ-β'-Pyridintricarbonsäure, $C_5H_2N(COOH)_3 + 3 H_2O$ (β-)Carbocinchomeronsäure. Das dreifachsaure, pyridinpentacarbonsaure Kalium, $C_5(COOH)_3(COOK)_2N$, spaltet beim Erhitzen auf 220° Kohlensäure ab und geht in β-Carbocinchomeronsäure und in Cinchomeronsäure, $C_5H_3N(COOH)_2$, über. Die letztere Säure lässt sich wegen ihrer geringeren Löslichkeit in Wasser leicht von der Pyridintricarbonsäure trennen (Weber [3]). Ebenso entsteht beim Erhitzen der α-β-γ-β'-Pyridintetracarbonsäure auf 160° die β-Carbocinchomeronsäure (Weber [4]).

Farblose, tafelförmige Blättchen. Schmelzpunkt der wasserfreien Verbindung 261° (unter Verkohlung). In kaltem Wasser schwer löslich, leicht löslich in heissem Wasser. Durch Eisenvitriol wird die wässerige Lösung nicht verändert.

Die Constitution der β-Carbocinchomeronsäure ergiebt sich aus ihrer Bildungsweise: die Pyridinpentacarbonsäure spaltet der allgemeinen Regel folgend die in der α-Stellung befindlichen Carboxylgruppen zunächst ab und es hinterbleibt die β-γ-β'-Pyridintricarbonsäure. Mit dieser Annahme steht auch im Einklange die Thatsache, dass Eisenvitriol die wässerige Lösung der Säure nicht verändert, während die Lösungen aller α-Pyridincarbonsäuren dadurch charakteristisch gefärbt werden (siehe oben).

Salze, $Ag_3A + 2 H_2O$. Weisser, krystallinischer Niederschlag. — $CuH(A) + Cu_3A_2 + 12 H_2O$. Dunkelblauer, krystallinischer Niederschlag.

[1]) Vergl. Fittig, Organ. Chemie, 11. Aufl. (1887), S. 1000 und Richter, Organ. Chemie, 5. Aufl., 1888, S. 935. — [2]) Vergl. Weber, A. 241, 18, sowie Hoogewerff und van Dorp, Rec. trav. chim. 7, 206. — [3]) Ibid. 16 u. B. (1887) 20, R. 634. — [4]) A. 241, 24.

5) α-α'-β'-Pyridintricarbonsäure, $C_5H_2N(COOH)_3 + 2H_2O$ (Carboisocinchomeronsäure). Die α-α'-Dimethylnicotinsäure wird durch Kaliumpermanganat zu α-α'-β'-Pyridintricarbonsäure oxydirt (Weiss[1]).

Feine Blättchen. Schmilzt etwas über 100° im Krystallwasser; verliert von 130° ab Kohlensäure; bei 240° völlig zersetzt. Die wässerige Lösung der Säure wird durch Ferrosulfat carminroth gefärbt. Geht beim Erhitzen des sauren Kaliumsalzes (s. unten) in Isocinchomeronsäure, $C_5H_3N(COOH)_2$, über. Zerfällt für sich erhitzt in Pyridin und Kohlensäure. Die Constitution der Carboisocinchomeronsäure ergiebt sich aus ihrem Zerfall in Isocinchomeronsäure und Kohlensäure.

Salze, $KH_2(A) + 2H_3(A) + 5H_2O$. — $Ca_3(A)_2 + 2H_2O$. Weisser, mikrokrystallinischer Niederschlag. — $Pb_3(A)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$.

6) α-γ-α'-Pyridintricarbonsäure, $C_5H_2N(COOH)_3 + 2H_2O$. Carbolutidinsäure; Trimesitinsäure (Böttinger[2]). Bildet sich bei der Oxydation des α-γ-α'-Trimethylpyridins, $C_5H_2N(CH_3)_3$ (Voigt[3]), sowie aus der Picolindicarbonsäure, $C_5H_2NCH_3(COOH)_2$ (Uvitoninsäure), beim Behandeln mit Kaliumpermanganat (Böttinger[4]) und ebenso aus der Aniluvitoninsäure, $C_{11}H_9NO_2$ (Böttinger[5]).

Farblose, durchsichtige Tafeln oder lange Nadeln. Schmelzpunkt 227° (unter Zersetzung). (Voigt.) Leicht löslich in Wasser. Die wässerige Lösung der Säure giebt mit Eisenvitriol eine intensiv violettrothe Färbung. Zerfällt beim Sublimiren theilweise in Isonicotinsäure und Pyridin. Verbindet sich nicht mit Säuren. Die Constitution dieser Säure ergiebt sich aus ihrer Bildungsweise aus dem symmetrischen Collidin.

Salze, $K_3.A + 5H_2O$. Lange, glänzende Säulen. — $KH_2A + H_2O$. Glänzende Nädelchen. — $Ca_3(A)_2 + 4H_2O$. — $Ba_3(A)_2 + 6H_2O$. — $Ba(H_2A)_2 + 4H_2O$. — $Mg_3(A)_2 + 12H_2O$. — $Cu_3(A)_2 + 12H_2O$. Krystalle. — $Ag_3A + 1\frac{1}{2}H_2O$.

$C_5H_2N(COOC_2H_5)_3$. Nadeln. Schmelzpunkt 127,5°.

β-β'-Dibrompyridintricarbonsäure, $C_5NBr_2(COOH)_3 + 4H_2O$ ($\beta : \beta' : \alpha : \gamma : \alpha'$). Aus dem symmetrischen Dibromcollidin, $C_5NBr_2(CH_3)_3$, durch Oxydation entstehend (Pfeiffer[6]). Nadeln. Schmelzpunkt (wasserfrei) 204 bis 206°. Geht erhitzt in β-β'-Dibrompyridin über.

4. Pyridintetracarbonsäuren.

Die drei der Theorie nach möglichen Pyridintetracarbonsäuren sind sämmtlich bekannt.

1) α-β-γ-β'-Pyridintetracarbonsäure, $C_5HN(COOH)_4 + 2$ (oder 3) H_2O, sogenannte benachbarte Pyridintetracarbonsäure. Die

[1]) B. (1886) 19, 1309. — [2]) B. (1884) 17, 94. — [3]) A. 228, 29; B. (1885) 18, R. 279. — [4]) B. (1880) 13, 2048; vergl. auch ibid. (1881) 14, 69; ferner A. 229, 248. — [5]) B. (1881) 14, 134. — [6]) B. (1887) 20, 1347.

α-γ-Dimethyldinicotinsäure, $C_5HN(COOH)_2(CH_3)_2$, wird mittelst Kaliumpermanganat in die Pyridintetracarbonsäure umgewandelt (Weber[1]).

Harte, krystallinische Krusten oder farblose, büschelförmig gruppirte Prismen. Verliert bei 115° das Krystallwasser, bei 120 bis 160° 1 Mol. Kohlensäure und geht in β-Carbocinchomeronsäure, $C_5H_2N(COOH)_3$, über. Im Capillarrohr erhitzt, zersetzt sich die Säure langsam von 205° ab, ohne zu schmelzen. In Wasser löslich. Die Lösung wird durch Ferrosulfat intensiv dunkelroth gefärbt. Die Constitution der Säure ergiebt sich aus ihrer Bildungsweise.

Salze, $Ba_2(A) + 4H_2O$. Krystallinisch.
$Ag_3H(A) + Ag_4A + H_2O$. Feinkörnig, krystallinisch.

2) α-α'-β-γ-Pyridintetracarbonsäure, $C_5HN(COOH)_4 + 2H_2O$ (unsymmetrische Pyridintetracarbonsäure). Entsteht bei der Oxydation der Collidincarbonsäure, $C_5HN(CH_3)_3COOH$, mit Kaliumpermanganat (Michael[2]) und ebenso aus dem Flavenol, $C_9H_5N(CH_3).(C_6H_4OH)$ (O. Fischer und Täuber[3]).

Feine Nädelchen. Schmelzpunkt der noch wasserhaltigen Säure 187° (Michael); Schmelzpunkt der wasserfreien Säure 227° (O. Fischer und Täuber). In Wasser sehr leicht löslich, schwer löslich in Alkohol und Aether.

Die wässerige Lösung wird durch Eisenoxydulsalze intensiv kirschroth gefärbt. Beim Erhitzen der Säure wird Pyridin gebildet.

Die Stellung der Carboxylgruppen (α-α'-β-γ) ergiebt sich aus der Constitution der Collidincarbonsäure, aus welcher diese Pyridintetracarbonsäure erhalten wird.

Salze, $Ba_2A + 2\frac{1}{2}H_2O$. Pulveriger Niederschlag.
$Ag_4A + H_2O$.
$Cu_2A + 2\frac{1}{2}H_2O$. Blaugrüne Krystalle.

3) α-α'-β-β'-Pyridintetracarbonsäure, $C_5HN(COOH)_4 + H_2O$ (symmetrische Pyridintetracarbonsäure). Die synthetisch (aus Acetessigester und Isobutylaldehyd) zu erhaltende Lutidindicarbonsäure wird durch Oxydation in Pyridintetracarbonsäure übergeführt (Hantzsch und Weiss[4]).

Kleine, glänzende Nadeln. Verliert von 120° ab Kohlensäure und geht in Dinicotinsäure über. In Wasser leicht löslich. Die Lösung wird durch Eisenvitriol blutroth gefärbt. Vierbasische Säure. Verbindet sich nicht mehr mit anderen Säuren zu Salzen. Da in der Lutidindicarbonsäure die vier Substituenten die Stellungen α-α'-β-β' einnehmen, so folgt das Gleiche auch für die vier Carboxylgruppen dieser Tetracarbonsäure.

Salze, $CaH_2.A + 2H_2O$. Glänzende Nadeln.
$Ag_4A + 2H_2O$. — $Cu_2A + 5H_2O$.

---

[1]) A. 241, 22; B. (1887) 20, R. 634. — [2]) A. 225, 143; B. (1884) 17, R. 491. — [3]) B. (1884) 17, 2927. — [4]) B. (1886) 19, 284.

5. Pyridinpentacarbonsäure.

Nur eine Verbindung der Formel $C_5N(COOH)_5$ ist der Theorie nach vorauszusehen und bekannt.

Pyridinpentacarbonsäure, $C_5N(COOH)_5 + 2H_2O$ (oder $3H_2O$). Entsteht durch Oxydation der Collidindicarbonsäure, $C_5N(COOH)_2(CH_3)_3$, mit Kaliumpermanganat (Hantzsch[1]); wird am leichtesten rein erhalten durch Ueberführen der sauren Kaliumsalze in die entsprechenden Silbersalze und Zerlegen der letzteren mit Schwefelwasserstoff (Weber[2]).

Krystallinisch. Schwärzt sich auf 200° erhitzt, und zerfällt bei 220° ohne zu schmelzen vollständig. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Aether. Die wässerige Lösung wird durch Eisenvitriol dunkelroth gefärbt und langsam ein violetter Niederschlag ausgeschieden. Verbindet sich nicht mehr mit Säuren. Bildet mit Kalk erhitzt Pyridin; bei energischer Oxydation entsteht Oxalsäure. Bildet mit den Alkalien leicht lösliche neutrale Salze, die durch Mineralsäuren in schwer lösliche, saure Salze umgewandelt werden. Die letzteren werden durch Alkaliacetat in neutrale Salze zurückgeführt. Wird das dreifachsaure Kaliumsalz erhitzt, so entsteht β-Carbocinchomeronsäure (Weber).

Salze, $K_5(A)$. Hygroskopisches, krystallinisches Pulver. — $K_2H_3A + 4H_2O$. Harte, glänzende, würfelförmige Krystalle. — $KH_4A + 3H_2O$ (oder $2H_2O$). Weiche, seideglänzende Nadeln. — $Ca_5(A)_2 + 12H_2O$. Schwer lösliches, amorphes Pulver. — $CaH_3A + \frac{1}{2}H_2O$. Schwer lösliches Krystallpulver. — $Mg_5(A)_2 + 12H_2O$. — $Ba_5(A)_2 + 11H_2O$. — $Ca_2(NH_4)A + 5H_2O$. Schleimiger Niederschlag. — $KH_4A + KHC_2O_4 + 5H_2O$. Glänzende Prismen.

Carbonsäuren der Homologen des Pyridins.

I. Carbonsäuren der Formel:

$$C_5H_{[5-(m+n)]}.N.(C_xH_y)_m.(COOH)_n.$$

1. Carbonsäuren des Picolins, $C_5H_3N(CH_3)COOH$.

a) Picolinmonocarbonsäuren.

Von den zehn theoretisch möglichen Picolinmonocarbonsäuren sind nur drei bekannt. Diese Säuren entstehen durch theilweise Oxydation von zweifach substituirten Homologen des Pyridins, $C_5H_3N(C_xH_y)_2$, und aus Picolindicarbonsäuren, $C_5H_2NCH_3(COOH)_2$, unter Kohlensäure-

[1]) A. 215, 62; B. (1882) 15, R. 2916. — [2]) A. 241, 15.

abspaltung. Die Picolinmonocarbonsäuren können durch weitere Oxydation in Pyridindicarbonsäuren, und beim Erhitzen für sich oder mit Eisessig unter Ausscheidung von Kohlensäure in Picoline umgewandelt werden. Sie besitzen noch basische Eigenschaften.

Ausser den unten aufgeführten drei Picolinmonocarbonsäuren wird noch eine nicht weiter untersuchte Methylpyridincarbonsäure (Schmelzpunkt 269°) von Weidel[1]) erwähnt; dieselbe war durch Oxydation des Lutidins aus Thieröl erhalten. Ferner erhielt Oechsner de Coninck[2]) durch Oxydation des sogenannten β-Collidins aus Brucin eine Picolinmonocarbonsäure; da dieses β-Collidin mit dem Aldehydcollidin identisch ist, so müsste die daraus erhaltene Picolinmonocarbonsäure mit der α-Methylnicotinsäure und nicht mit der Homoisonicotinsäure identisch sein (vergl. dazu Dürkopf, B. (1885) **18**, 3433 und (1888) **21**, 296).

1) α-γ-Methylpyridincarbonsäure, $C_5H_3N(CH_3)COOH$ (α-Methylisonicotinsäure). Bildet sich beim Erhitzen von Picolindicarbonsäure (Uvitoninsäure), $C_5H_2N(CH_3)(COOH)_2$, auf 274° (Böttinger[3]).

Schiefprismatische Krystalle. Verflüchtigt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen. (Schmilzt im Capillarrohr über 287°.) Löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenvitriol keine Farbenreaction (Böttinger).

Die α-γ-Picolincarbonsäure bildet mit Säuren wohl charakterisirte Salze. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht α-γ-Pyridindicarbonsäure oder Lutidinsäure. Da die Uvitoninsäure, aus welcher diese Picolincarbonsäure erhalten wird, eine α-Methyl-α'-γ-Pyridindicarbonsäure, $C_5H_2N(CH_3)(COOH)_2$, ist, so muss auch in der Picolincarbonsäure die Methylgruppe in der α-Stellung, die Carboxylgruppe in der γ-Stellung sich befinden. [Vergl. Altar, A. **237**, 182 und B. (1887) **20**, R. 107.]

Salze: $Ca(A)_2 + H_2O$. Farblose Säulen. — $Ba(A)_2 + H_2O$. Glänzende Nadeln. — $Cu(A)_2$.

Salzsaure Picolincarbonsäure, $C_5H_3(COOH)CH_3.N.HCl$. Langgestreckte, diamantglänzende Säulen.

Platinchloriddoppelsalz. Blättchen.

2) γ-β-Methylpyridincarbonsäure, $C_5H_3NCH_3.(COOH)$. γ-Methyl-Nicotinsäure oder Homonicotinsäure. Die Methylchinolinsäure, $C_5H_2N(CH_3)(COOH)_2$ (s. S. 149) (aus γ-Methylchinolin durch Oxydation), spaltet beim Erhitzen für sich oder mit Eisessig Kohlensäure ab und bildet γ-β-Methylpyridincarbonsäure (Hoogewerff und van Dorp[4]).

Nadeln. Schmelzpunkt 209 bis 210°. Löslich in Wasser und Alkohol. Wird durch Kaliumpermanganat zu Cinchomeronsäure oxydirt. Diese Umwandlung und die Bildung der Säure aus dem γ-Methylchinolin beweisen, dass sich die Methylgruppe in der γ-Stellung, die Carboxylgruppe in der β-Stellung befindet.

---

[1]) M. **1**, 45. — [2]) Bull. soc. chim. **42**, 100. — [3]) B. (1881) **14**, 67; B. (1884) **17**, 93. — [4]) Rec. des trav. chim. **2**, 17; B. (1881) **14**, 645.

3) α-β'-Methylpyridincarbonsäure, $C_5H_3N(CH_3)COOH$, α'-Methylnicotinsäure. Entsteht bei der Oxydation des Aldehydcollidins oder α-Methyl-β'-Aethylpyridins, $C_5H_3N(CH_3)C_2H_5$. (Dürkopf und Schlaugk[1]).

Nadeln. Schmelzpunkt 207°. In Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Zerfällt beim Erhitzen mit Kalk in Kohlensäure und α-Picolin. Wird durch weitere Oxydation in Isocinchomeronsäure oder α-β'-Pyridindicarbonsäure umgewandelt. Aus diesen Umsetzungen ergiebt sich, dass die Methylgruppe in der α-Stellung, die Carboxylgruppe in der β'-Stellung sich befindet.

Verbindet sich mit Säuren zu Salzen: $C_5H_3(CH_3)(COOH)N.HCl$. Nadeln. — $[C_5H_3(CH_3)(COOH)N.HCl]_2.PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 240°. — Golddoppelsalz: gelbe Nadeln; Schmelzpunkt 202°.

b) Picolindicarbonsäuren.

Von den 16 theoretisch möglichen Picolindicarbonsäuren sind nur drei bekannt:

1) γ-α-β-Picolindicarbonsäure, $C_5H_2N(CH_3)(COOH)_2$. Methylchinolinsäure. Wird erhalten bei der Oxydation von γ-Methylchinolin, $C_9H_6N.CH_3$ (Lepidin), mit Permanganat [W. Königs[2]), Hoogewerff und van Dorp[3])].

Rhombische, tafelartige Krystalle oder Prismen. Schmelzpunkt 186° (unter Zersetzung). Löslich in Wasser und Alkohol. Die wässerige Lösung wird durch Eisenvitriol gelb gefärbt. Beim Erhitzen auf 180° oder beim Kochen mit Eisessig zerfällt die Säure in Kohlensäure und γ-β-Methylpyridincarbonsäure.

Salze: $KHA + 3H_2O$ (oder $+ 2H_2O$). — $Ag_2A + H_2O$.

2) α-β-β'-Picolindicarbonsäure, $C_5H_2N(CH_3)(COOH)_2 + H_2O$, α-Methyldinicotinsäure. Entsteht beim Erhitzen der α-Methylcarbodinicotinsäure, $C_5HN(CH_3)(COOH)_3$, auf 150° (Weber[4]).

Nadeln. Bräunt sich auf 235° erhitzt und schmilzt zwischen 245 und 250°. In Wasser löslich. Wird durch Ferrosulfat nicht gefärbt. Geht oxydirt in Carbodinicotinsäure, $C_5H_2N(COOH)_3$, über. Verbindet sich mit Säuren zu Salzen.

Salze: $PbA + 2H_2O$. — $C_5H_2(CH_3)(COOH)_2N.HCl + 1(1^1/_2)H_2O$. Durchsichtige Krystalle. Nicht sehr beständig.

3) α-γ-α'-Picolindicarbonsäure, $C_5H_2NCH_3(COOH)_2$, α-Methyllutidinsäure oder Uvitoninsäure. Entsteht bei theilweiser Oxydation

---

[1]) B. (1885) 18, 929 u. 3432; (1887) 20, 1660 u. (1888) 21, 296; A. 247, 42; vergl. übrigens auch Wischnegradsky, B. (1879) 12, 1507. — [2]) B. (1880) 13, 912; (1881) 14, 103. — [3]) B. (1880) 13, 1640; (1881) 14, 645; Rec. des trav. chim. 2, 1; B. (1883) 16, R. 1382. — [4]) A. 241, 9.

des symmetrischen Collidins, $C_5H_2N(CH_3)_3$, und des symmetrischen Parvolins, $C_5H_2N(CH_3)_2C_2H_5$ (Altar[1]); ferner bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Brenztraubensäure (Böttinger[2]) und beim Behandeln von imidobrenztraubensaurem Ammoniak mit Brom (Böttinger[3]).

Krystallpulver (kleine sechsseitige Blättchen). Schmelzpunkt 282° (Böttinger[4]); 274° (Altar). In Wasser wenig löslich. Die wässerige Lösung wird durch Eisenvitriol gelbröthlich gefärbt. Zerfällt beim Erhitzen in Kohlensäure und α-Methylisonicotinsäure; giebt oxydirt α-γ-α'-Pyridintricarbonsäure.

Die Constitution der Uvitoninsäure folgt aus ihrer Darstellung aus dem symmetrischen Collidin und ihrer Ueberführung in die α-Methylisonicotinsäure.

Salze: $(NH_4)_2A$. — $Ca(A) + 2$ (oder 4, 5, 6) H_2O (?). Nadeln oder Prismen. — $BaA + 2H_2O$. Nadeln. — $CuA + 3\frac{1}{2}H_2O$.

c) Picolintricarbonsäuren.

Nur drei Picolintricarbonsäuren sind bekannt:

1) α-Picolin-α'-β-β'-Tricarbonsäure, $C_5HN(CH_3)(COOH)_3 + H_2O$, α-Methylcarbodinicotinsäure. Entsteht durch Oxydation der α-α'-Dimethyldinicotinsäure, $C_5HN(CH_3)_2(COOH)_2$, mit Kaliumpermanganat (Weber[5]).

Kugelige Krystallaggregate. Färbt sich beim Erhitzen auf 170° gelb und schmilzt bei 226°. In Wasser löslich. Giebt mit Ferrosulfat schwach röthliche Färbung. Geht beim Erhitzen auf 150° in α-Methyldinicotinsäure, $C_5H_2NCH_3(COOH)_2$, über.

Salze: $KH_2A + H_3A + 6H_2O$. Krystalle. — $AgH_2A + 2H_2O$. Nadeln.

2) γ-Picolin-α-β-α'-tricarbonsäure, $C_5HN(CH_3)(COOH)_3 + 2H_2O$. Entsteht bei der Oxydation von Collidincarbonsäure, $C_5HN(CH_3)_3COOH$, mit Kaliumpermanganat (Michael[6]); ferner in gleicher Weise aus dem Flavenol, $C_9H_5N(CH_3)(C_6H_4OH)$ (O. Fischer und Besthorn[7]).

Nadeln. Beginnt von 200° ab sich dunkel zu färben und schmilzt bei 238° (Michael); 232° (Fischer und Besthorn). Die wässerige Lösung der Säure wird durch Eisenoxydulsalze dunkelbraunroth gefärbt. Verbindet sich nicht mit Säuren.

Salze: $Ba_3(A)_2$. — Ag_3A.

3) γ-Picolin-α-β-β'-tricarbonsäure, $C_5HN(CH_3)(COOH)_3 + 2H_2O$ (oder $1HO_2$). γ-Methylcarbodinicotinsäure. Wird erhalten bei

---

[1]) A. 237, 182; B. (1887) 20, R. 106. — [2]) B. (1877) 10, 362; (1880) 13, 2032; A. 188, 330; 208, 122. — [3]) B. (1884) 17, 53 und 144. — [4]) B. (1880) 13, 2048. — [5]) A. 241, 5. — [6]) A. 225, 140; B. (1884) 17, R. 490. — [7]) B. (1883) 16, 71.

der Oxydation der α-γ-Dimethyldinicotinsäure, $C_5HN(CH_3)_2(COOH)_2$ (Weber[1]).

Nadeln oder Prismen. Färbt sich beim Erhitzen auf 204 bis 205° gelb; zersetzt sich bei weiterem Erhitzen auf 258 bis 260° vollständig. In Wasser löslich; die wässerige Lösung wird durch Ferrosulfat intensiv dunkelroth gefärbt. Durch Cadmiumsulfat wird beim Erwärmen eine krystallinische, feinkörnige Fällung hervorgerufen, die beim Erkalten wieder in Lösung geht. (Charakteristisch.) Geht beim Erhitzen mit Kalk in γ-Picolin über.

Da für die α-γ-Dimethyldinicotinsäure die Stellung der beiden Methyl- und Carboxylgruppen auf Grund ihrer Bildung aus der Lutidintricarbonsäure (s. d.) oder α-γ-Dimethylcarbodinicotinsäure, $C_5N(CH_3)_2(COOH)_3$, feststeht, so kann es nur zweifelhaft sein, ob bei der Oxydation der ersteren Säure eine Methylgruppe in der α- oder in der γ-Stellung oxydirt wird. Die Entstehung des γ-Picolins beim Erhitzen der Picolintricarbonsäure zeigt, dass die in der α-Stellung befindliche Methylgruppe in Carboxyl umgewandelt ist.

d) Picolintetracarbonsäure.

Von den drei theoretisch möglichen Picolintetracarbonsäuren ist bisher nur eine dargestellt worden:

γ-Picolin-α-α'-β-β'-tetracarbonsäure, $C_5N(CH_3)(COOH)_4 + 2H_2O$. Entsteht durch Oxydation der Collidindicarbonsäure, $C_5(CH_3)_3N(COOH)_2$, oder der Lutidintricarbonsäure, $C_5(CH_3)_2N(COOH)_3$, durch Kaliumpermanganat (Hantzsch[2]).

Kleine glänzende Prismen. Schmelzpunkt 199° (unter Zersetzung). In Wasser löslich. Eisenoxydulsalze färben die Lösung dunkelweinroth. Bei der Destillation mit Kalk entsteht γ-Picolin.

Salze: $K_2H_2A + 4H_2O$. Grosse Tafeln. — $KH_3A + 2H_2O$. Spiessige Nadeln. — $Ca_2A + 4H_2O$. — $Mg_2A + 6H_2O$.

2. Lutidincarbonsäuren.

Die Zahl der von der Theorie vorauszusehenden Lutidincarbonsäuren ist in Rücksicht auf die grosse Zahl der theoretisch möglichen Lutidine eine sehr grosse; eine nur kleine Anzahl hierher gehöriger Säuren ist aber bisher dargestellt worden.

a) Lutidinmonocarbonsäuren.

1) α-α'-Lutidin-β'-carbonsäure, $C_5H_2N(CH_3)_2COOH + \frac{1}{2}H_2O$. α-α'-Dimethylnicotinsäure. Lutidindicarbonsäure, $C_5HN(CH_3)_2(COOH)_2$, spaltet beim Erhitzen Kohlensäure ab und bildet Dimethylnicotinsäure (Weiss[3]).

---

[1]) A. 241, 25. — [2]) A. 215, 58; B. (1882) 15, R. 2915. — [3]) B. (1886) 19, 1308.

Feine Nädelchen. Schmelzpunkt 160°. In Wasser sehr leicht löslich. Verbindet sich mit Säuren. Geht bei weiterer Oxydation in α-α'-β'-Pyridintricarbonsäure über.

Salze, AgA.

$C_5H_2(CH_3)_2(COOH)N.HCl$. Prismen. Giebt beim Erhitzen Salzsäure ab.

$[C_5H_2(CH_3)_2(COOH)N.HCl]_2 + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangefarbene Nadeln.

2) α-γ-Lutidin-α'-carbonsäure, $C_5H_2N(CH_3)_2COOH$. (α-γ-Dimethylpicolinsäure.) Das symmetrische Collidin, $C_5H_2N(CH_3)_3$, wird durch Kaliumpermanganat zunächst in die α-γ-Lutidin-α'-carbonsäure umgewandelt (Altar [1]).

Nadeln. Schmelzpunkt 153°. In Wasser löslich. Verbindet sich mit Salzsäure. Giebt mit Kalk destillirt α-γ-Lutidin.

$C_5H_2(CH_3)_2(COOH)N.HCl + H_2O$.

$[C_5H_2(CH_3)_2(COOH)N.HCl]_2 + PtCl_4 + 4C_2H_6O$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt 221°.

3) α-γ-Lutidin-β-carbonsäure, $C_5H_2N(CH_3)_2COOH + 2H_2O$. Der Aethylester dieser Säure entsteht bei der Vereinigung von 1 Mol. Acetessigester und 2 Mol. Acetaldehyd mit Ammoniak in folgender Weise:

```
            CH3                            CH3
            |                              |
            COH                            C
                                         /   \\
HCH2        CH2.COOC2H5              HC       C.COOC2H5
|           |                     =  ||       |            + 3H2O + H2
HCO    H2N  CO.CH3                   HC       C.CH3
        H                              \\   //
                                          N
```

(Michael [2]).

Aus dem Ester wird durch Verseifen mit Aetzkali und Ansäuern die freie Säure gewonnen.

Prismen. Schmelzpunkt 166°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Bildet nur schlecht krystallisirende Salze. Vereinigt sich auch mit Salzsäure. Giebt mit Kalk erhitzt α-γ-Lutidin. Wird durch Kaliumpermanganat in (α-) Carbocinchomeronsäure übergeführt.

$C_5H_2(CH_3)_2(COOH)N.HCl$. Prismen oder Tafeln. Schmelzpunkt 166°.

Hydroxylutidinmonocarbonsäure, $C_5HN(OH)(CH_3)_2COOH + H_2O$ (?). Beim Einleiten von Ammoniak in Acetessigester bei niederer Temperatur entsteht zunächst Paraamidoacetessigester, $C_6H_{11}NO_2$ [Geuther [3]), Precht [4]), Duisberg [5]), Collie [6])]; derselbe geht beim Erhitzen in eine Verbindung von der Formel $C_{10}H_{13}NO_3$ über, welche wahrscheinlich der Aethylester einer Hydroxylutidinmonocarbonsäure, $C_8H_8NO_3(C_2H_5)$, ist. Durch Verseifung des Esters wird die freie Säure

---

[1]) A. 237, 182; B. (1887) 20, R. 106. — [2]) B. (1885) 18, 2020. — [3]) Jahresber. 1863, 323. — [4]) B. (1878) 11, 1193. — [5]) A. 213, 166. — [6]) A. 226, 297.

erhalten (Collie[1]). Kleine Nädelchen. Schmelzpunkt 246 bis 247°. In Alkohol löslich.

Pseudolutidostyrilcarbonsäure, $C_5H_2NO(CH_3)_2COOH$. Der Aether dieser Säure entsteht beim Erhitzen des Acetessigätheramidchlorhydrates, $C_6H_{11}NO_2.HCl$, auf 130° (Collie[1]).

Krystallinisches Pulver. Schmilzt bei 300° unter Bildung von Kohlensäure und von Pseudolutidostyril.

Aethylester. Nadeln. Schmelzpunkt 137°.

Der Ester einer isomeren Säure, $C_8H_9NO_3$ (Tafeln, Schmelzpunkt 180°), entsteht beim Erhitzen gleicher Molecüle des Acetessigätheramidchlorhydrates und des Amides selbst. Auch diese Säure giebt erhitzt Pseudolutidostyril (Collie).

Aethylester. Schmelzpunkt 165°.

Phenyllutidonmonocarbonsäure, $C_5H(CH_3)_2(COOH)ON.C_6H_5$. Entsteht beim Erhitzen der Phenyllutidondicarbonsäure bis zum Schmelzpunkt (227°) (Conrad und Guthzeit[2]); ferner neben γ-Oxychinaldin in geringer Menge beim Erhitzen des β-Phenylamidocrotonsäureesters, $CH_3.C(NHC_6H_5):CH.COOC_2H_5$ [Conrad und Limpach[3]), Knorr[4])]. Lange, seideglänzende Nadeln. Schmelzpunkt 257°.

b) Lutidindicarbonsäuren.

1) α-α'-Lutidin-β-β'-dicarbonsäure, $C_5HN(CH_3)_2(COOH)_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Der Hydroisopropyllutidindicarbonsäureester,

$$C_5N(C_3H_7)(CH_3)_2(CO_2C_2H_5)_2H_2$$

(aus Isobutylaldehyd, Acetessigester und Ammoniak), giebt, mit salpetriger Säure oxydirt, den Lutidindicarbonsäureester, $C_5HN(CH_3)_2(COOC_2H_5)_2$ (Engelmann[5]).

Feine Nadeln. Schmelzpunkt 316° (Weber[6]). In Wasser sehr leicht löslich; wenig löslich in Alkohol und Aether. Giebt mit Kalk erhitzt α-α'-Lutidin. Verbindet sich mit Säuren. Wird durch Kaliumpermanganat zur symmetrischen Pyridintetracarbonsäure oxydirt.

Salze, $BaA + 2H_2O$. — $PbA + 2H_2O$. — $C_5H(CH_3)_2(COOH)_2N.HCl + 2H_2O$. Prismen. — $C_5H(CH_3)_2(COOC_2H_5)_2N$. Prismen. Schmelzpunkt 73°; Siedepunkt 301 bis 302°.

Lutidondicarbonsäure, $C_5(CH_3)_2(COOH)_2O.NH$. Der Aethylester der Lutidondicarbonsäure entsteht bei Einwirkung von concentrirtem Ammoniak auf den Dimethylpyrondicarbonsäureester, $C_5(CH_3)_2(COOC_2H_5)_2O_2$ (aus Kohlenoxychlorid und Kupferacetessigester) (Conrad und Guthzeit[7]).

Die Reaction verläuft folgendermaassen:

---

[1]) A. 226, 310; B. (1885) 18, R. 25 u. (1887) 20, 445. — [2]) B. (1887) 20, 161. — [3]) Ibid. 947. — [4]) Ibid. 1397. — [5]) A. 231, 37; B. (1886) 19, R. 17. — [6]) A. 241, 31. — [7]) B. (1886) 19, 23; (1887) 20, 155.

$$\begin{array}{c} \quad CO \\ COOC_2H_5.C \qquad C.COOC_2H_5 \\ \| \qquad \| \\ CH_3.C \qquad C.CH_3 \\ \quad O \end{array} + NH_3$$

Dimethylpyrondicarbonsäureester

$$= \begin{array}{c} \quad CO \\ COOC_2H_5.C \qquad C.COOC_2H_5 \\ \| \qquad \| \\ CH_3.C \qquad C.CH_3 \\ \quad NH \end{array} + H_2O.$$

Lutidondicarbonsäureester

Durch Verseifen des Esters wird die Lutidondicarbonsäure gewonnen. Prismen. Schmelzpunkt 267°. Wenig löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Leicht löslich in Säuren. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid und Eisenvitriol nur hellgelb gefärbt. Bildet beim Erhitzen mit Chlorphosphor Chlorlutidindicarbonsäure, $C_5NCl(CH_3)_2(COOH)_2$ ($\gamma : \alpha : \alpha' : \beta : \beta'$) (Prismen, Schmelzpunkt 224°) (Conrad und Epstein[1]). Spaltet beim Erhitzen Kohlensäure ab und geht in Lutidon, $C_5H_2(CH_3)_2ONH$, über. Giebt bei der Destillation mit Zinkstaub α-α'-Dimethylpyridin.

Salze: $CaA + 2H_2O$. — $CuA + 1\frac{1}{2}H_2O$.

Lutidondicarbonsäureäthylester, $C_5(CH_3)_2(COOC_2H_5)_2ONH$. Farblose, prismatische Krystalle. Schmelzpunkt 221°.

$[C_5(CH_3)_2(COOC_2H_5)_2ONH.HCl]_2PtCl_4$. Schmelzpunkt 190°.

Acetyllutidondicarbonsäureäthylester, $C_5(CH_3)_2(COOC_2H_5)_2ONCOCH_3$. Krystallinisch. Schmelzpunkt 65°.

Methyllutidondicarbonsäure, $C_5(CH_3)_2(COOH)_2ON.CH_3$. Der Aethylester bildet sich bei der Einwirkung von Methylamin auf dem Dimethylpyrondicarbonsäureester [v. Gerichten und Runkel[2]), Conrad und Guthzeit[3]].

Krystallinisch. Schmelzpunkt 255°. Geht beim Schmelzen in Methyllutidon, $C_5H_2(CH_3)_2O.NCH_3$, über.

Der Aethylester bildet rosettenförmig angeordnete Nadeln. Schmelzpunkt 193°.

Phenyllutidondicarbonsäure, $C_5(CH_3)_2(COOH)_2ON.C_6H_5$. Aus Anilin und dem Dimethylpyrondicarbonsäureäthylester wird wieder zunächst der Aethylester gebildet (Conrad und Guthzeit[3]). Die freie Säure krystallisirt in Nadeln oder Prismen. Schmelzpunkt 227°. Spaltet sich beim Schmelzen und geht in Phenyllutidonmonocarbonsäure, $C_5H(CH_3)_2(COOH)ON.C_6H_5$, über; bei längerem Erhitzen entsteht Phenyllutidon.

Der Aethylester schmilzt bei 171°.

---

[1]) B. (1887) 20, 164. — [2]) B. (1886) 19, 25; (1887) 20, 159. — [3]) B. (1886) 19, 25 u. (1887) 20, 159 f.

2) α-γ-Dimethyldinicotinsäure, $C_5HN(CH_3)_2(COOH)_2 + 2H_2O$ (α-γ-Dimethyl-β-β'-pyridindicarbonsäure). Entsteht beim Erhitzen der α-γ-Dimethylcarbodinicotinsäure, $C_5N(CH_3)_2(COOH)_3$ (Weber[1]).

Gelbliche Nadeln. Schmelzpunkt 250 bis 255°. In Wasser löslich. Wird durch Ferrosulfat nicht verändert. Verbindet sich mit Säuren. Giebt oxydirt γ-Methylcarbodinicotinsäure, $C_5HN(CH_3)(COOH)_3$, und Pyridintetracarbonsäure, $C_5HN(COOH)_4$.

Pb(A).

$C_5H(CH_3)_2(COOH)_2N.HCl + 1/2$ (od. 1) H_2O. Nädelchen.

$[C_5H(CH_3)_2(COOH)_2NHCl]_2 + PtCl_4$. Orangerothe Krystalle. Schmelzpunkt über 300°.

3) α-γ-Lutidin-β-α'-dicarbonsäure, $C_5HN(CH_3)_2(COOH)_2 + 1^1/_2 H_2O$. Entsteht bei der Oxydation der Collidincarbonsäure, $C_5HN(CH_3)_3COOH$, mit Kaliumpermanganat (Michael[2]).

Die wasserfreie Säure färbt sich bei 200° gelb und schmilzt bei 245°. In Wasser löslich; unlöslich in Alkohol. Verbindet sich mit Säuren.

Salze: CaA. — MgA + 3 H_2O. — $C_5H(CH_3)_2(COOH)_2N.HCl$. Feine Nadeln. — $[C_5H(CH_3)_2(COOH)_2NHCl]_2PtCl_4 + 6H_2O$. Goldglänzende, rhombische Schüppchen oder rothgelbe, glänzende Tafeln oder Prismen.

c) Lutidintricarbonsäuren.

1) α-α'-Lutidin-tricarbonsäure, $C_5N(CH_3)_2(COOH)_3$. Entsteht bei der Oxydation der Benzylidencollidindicarbonsäure, $C_5N(CH_3)_2(COOH)_2(CH:CHC_6H_5)$ (aus Zimmtaldehyd, Acetessigester und Ammoniak) (Epstein[3]), neben Benzoësäure.

Prismen. Bräunt sich auf 220° erhitzt und zersetzt sich bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen. Löslich in Wasser. Giebt mit Kalk destillirt α-α'-Lutidin. Verbindet sich mit Säuren.

Salze: $Ag_3A + 3H_2O$. — $Pb_3A_2 + 3H_2O$. — $Cu(NH_4)A + 4H_2O$.

2) α-γ-Lutidin-β-α'-β'-tricarbonsäure, $C_5N(CH_3)_2(COOH)_3$. α-γ-Dimethylcarbodinicotinsäure. Entsteht aus der Collidindicarbonsäure, $C_5N(CH_3)_3(COOH)_2$, durch Oxydation (Hantzsch[4]).

Harte Krystallkrusten. Bräunt sich bei 200° und schmilzt bei 212° unter Zersetzung. In Wasser löslich. Giebt mit Kalk erhitzt α-γ-Lutidin.

Salze: $Ba_3(A)_2 + 8H_2O$. Nadeln. — $Ca_3(A)_2 + 8H_2O$. — $Mg_3(A)_2 + 10H_2O$. — Ag_3A. — $KH_2A + 2H_2O$. Nadeln.

3. Collidincarbonsäuren.

a) Collidinmonocarbonsäuren.

1) α-γ-α'-Collidin-β-carbonsäure, $C_5NH(CH_3)_3COOH + 2H_2O$. Entsteht beim Verseifen des Collidincarbonsäureäthers, $C_5HN(CH_3)_3(COOC_2H_5)$, mit alkoholischem Kali (Michael[5]).

---

[1]) A. **241**, 20. — [2]) A. **225**, 137. — [3]) A. **231**, 1 und B. (1886) **19**, R. 19. — [4]) A. **215**, 52. — [5]) A. **225**, 133.

Tetragonale Prismen oder würfelförmige, glashelle Krystalle. Schmelzpunkt der wasserhaltigen Säure 110°, der wasserfreien 155°. In Wasser sehr leicht löslich. Mit Kaliumpermanganat oxydirt, bildet die Collidincarbonsäure Lutidindicarbonsäure, $C_5HN(CH_3)_2(COOH)_2$, dann Picolintricarbonsäure, $C_5HN(CH_3)(COOH)_3$, und endlich Pyridintetracarbonsäure, $C_5HN(COOH)_4$. — Verbindet sich mit Säuren.

Salze: KA. Gelbliches Pulver oder Nadeln. — $Ca(A)_2 + H_2O$.

Chlorwasserstoffcollidincarbonsäure, $C_5H(CH_3)_3COOHNHCl$. Zu Warzen vereinigte, glänzende Nadeln oder Prismen.

$[C_5H(CH_3)_3 . COOHNHCl]_2PtCl_4 + H_2O$. Dicke, gelbrothe Tafeln. Schmelzpunkt 198°.

Collidinmonocarbonsäureäthyläther, $C_5NH(CH_3)_3COOC_2H_5$. Bildet sich bei der Oxydation des Dihydrocollidinmonocarbonsäureäthers, $C_5H_3N(CH_3)_3COOC_2H_5$, mit salpetriger Säure in alkoholischer Lösung (Hantzsch [1]), sowie beim Erhitzen von Collidindicarbonäthersäure, $C_5N(CH_3)_3(COOC_2H_5)COOH$, unter Kohlensäureabspaltung (Michael [2]). Flüssigkeit. Basisch.

$[C_5NH(CH_3)_3(COOC_2H_5) . HCl]_2PtCl_4$. Dicke, rothgelbe Prismen [Hantzsch [1]), Michael [3])]. Schmelzpunkt 193° (Michael), 194° (Hantzsch).

Jodmethyl-Collidincarbonsäureäther, $C_5NH(CH_3)_3 . COOC_2H_5 . CH_3J$. Lange, seideglänzende Nadeln. Schmelzpunkt 128°. Giebt mit Silberoxyd behandelt das Betaïn der Collidin-β-carbonsäure, $C_5H(CH_3)_3NCH_3.CO + 3H_2O$ (N und CO durch O verbunden). Schmelzpunkt 100° (Hantzsch [4]).

2) Methyläthylpyridincarbonsäure, $C_5H_2N(CH_3)(C_2H_5)(COOH)$ (α : γ : α'). Durch Oxydation des Parvolins, $C_5H_2N(CH_3)_2(C_2H_5)$, erhalten (Altar [5]).

$(C_9H_{11}NO_2 . HCl)_2 . PtCl_4$. Schmelzpunkt 194 bis 195°.

b) Collidindicarbonsäuren.

Es ist nur eine Collidindicarbonsäure bekannt:

α-γ-α'-Collidin-β-β'-dicarbonsäure, $C_5N(CH_3)_3(CO_2H)_2$. Der bei der Einwirkung von Ammoniak auf Acetessigester und Acetaldehyd entstehende Hydrocollidindicarbonsäureester, $C_5H_2N(CH_3)_3(COOC_2H_5)_2$, wird durch salpetrige Säure zum Collidindicarbonsäureester, $C_5N(CH_3)_3(COOC_2H_5)_2$, oxydirt und dieser durch Verseifen zerlegt (Hantzsch [6]).

Feine Nadeln. Von 300° an sich verflüchtigend; löslich in Wasser. Verbindet sich sowohl mit Basen wie mit Säuren. Eisenoxydsalze — nicht aber Eisenoxydulsalze — erzeugen eine intensiv rothe Färbung. Wandelt sich, oxydirt, in Pyridinpentacarbonsäure um (Hantzsch).

Salze: K_2A. Nadeln. — $CaA + H_2O$. Nadeln. — $BaA + 3H_2O$. — MgA.

[1]) A. 215, 42. — [2]) A. 225, 131. — [3]) Ibid. 132. — [4]) B. (1886) 19, 35. — [5]) A. 237, 182 f. u. B. (1887) 20, R. 106. — [6]) A. 215, 1 ff. u. B. (1882) 15, R. 2913.

Chlorwasserstoff-Collidindicarbonsäure, $C_5(CH_3)_3(CO_2H)_2N.HCl + 2H_2O$. Grosse, glänzende Krystalle.

$[C_5(CH_3)_3(COOH)_2N.HCl]_2 + PtCl_4$. Gelbe Krystalle.

Collidindicarbonäthersäure, $C_5N(CH_3)_3(COOC_2H_5)COOH$. Entsteht bei der Behandlung von Collidindicarbonsäureäther, $C_5N(CH_3)_3(COOC_2H_5)_2$, mit der berechneten Menge Aetzkali (A. Michael [1]).

Lange, glänzende Prismen. Schmelzpunkt 157°. In Wasser und Alkohol löslich.

Salze (Michael): $AgA + HA + H_2O$. Glänzende, kleine, monokline Prismen. — $Zn(A)_2 + 5H_2O$. Lange, rosettenförmig gruppirte, glashelle Prismen oder feine Nädelchen. — $Cd(A)_2 + 4H_2O$. Seideglänzende Prismen. — $Cu(A)_2$. Indigblaues bis violettes Pulver. — $Ca(A)_2 + 3H_2O$. Feine Nädelchen. — $Ba(A)_2 + 3H_2O$.

Chlorwasserstoff-collidindicarbonäthersäure, $C_5N(CH_3)_3(COOC_2H_5)COOHNHCl$. Durchsichtige, würfelähnliche Krystalle. Schmelzpunkt 178°.

$[C_5N(CH_3)_3(COOC_2H_5)COOHNHCl]_2PtCl_4 + 2H_2O$. Rothe, rhombische Tafeln. Schmelzpunkt 219°.

Collidindicarbonsäureäthyläther, $C_5N(CH_3)_3(COOC_2H_5)_2$. Entsteht durch Oxydation des Hydrocollidindicarbonsäureäthyläthers, $C_5NH_2(CH_3)_3(COOC_2H_5)_2$, mittelst salpetriger Säure in alkoholischer Lösung [Hantzsch [2]), Michael [3])].

Hellgelbes, schwer bewegliches Oel von unangenehmem Geruch. Erstarrt nicht. Siedepunkt 308 bis 310°. Schwache Base. Beim Verseifen liefert der Collidindicarbonsäureäther zunächst Collidindicarbonäthersäure.

$C_5(CH_3)_3(COOC_2H_5)_2N.HCl$. Hygroskopische, strahlige Krystallmasse.

$[C_5(CH_3)_3(COOC_2H_5)_2N.HCl]_2 + PtCl_4$. Morgenrothe Tafeln. Schmelzpunkt 184°.

$C_5(CH_3)_3(COOC_2H_5)_2N.HNO_3$. Glasglänzende Nadeln. Schmelzpunkt 92°, bei 122° sich zersetzend.

$C_5(CH_3)_3(COOC_2H_5)_2NHJ$. Weisse Blättchen. Schmelzpunkt 170 bis 173°.

Trijodid. $C_{14}H_{19}NO_4.HJ.J_2$. Stumpfe, tetragonale, violettfarbige Pyramiden.

$C_5(CH_3)_3(COOC_2H_5)_2N.CH_3J$. Strahlige Krystallmasse oder Nadeln. Schmelzpunkt 138 bis 140° (Hantzsch [4]).

$C_5(CH_3)_3(CO_2C_2H_5)_2NCH_3Cl$ (Hantzsch).

$[C_5(CH_3)_3(COOC_2H_5)_2NCH_3Cl]_2 + PtCl_4$.

$C_5(CH_3)_3(COOC_2H_5)_2NCH_3.OH$. Sehr unbeständig. Zerfällt leicht beim Behandeln mit Alkalien in Methyldicarbocollidyliumdehydrid (Hantzsch):

Methyldicarbocollidyliumdehydrid, $C_5(CH_3)_3 \begin{matrix} CO \\ O \end{matrix}> — NCH_3 <\begin{matrix} O \\ CO \end{matrix}$.

Nadeln. Schmelzpunkt 92° (aus Ligroïn 81 bis 82°) (Hantzsch).

In Alkohol, Chloroform und Benzol leicht löslich; schwerer löslich in Wasser. Destillirt über 360° fast vollkommen unzersetzt. Reagirt

[1]) A. 225, 124. — [2]) A. 215, 22. — [3]) A. 225, 123. — [4]) A. 215, 40; B. (1884) 17, 1020.

neutral, bildet weder mit Säuren noch mit Basen Salze. Beim Erhitzen im Salzsäurestrome spaltet das Methyldicarbocollidyliumdehydrid Kohlensäure ab und liefert Methylcarbocollidyliumdehydrid, $C_{10}H_{13}NO_2$ (Hantzsch[1]); beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 160 bis 180° entsteht Methylpseudolutidostyril, $C_8H_{11}NO$, neben Kohlensäure und Essigsäure.

Methylcarbocollidyliumdehydrid, $C_5H(CH_3)_3N{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{O}{>}\,CH_3$ (Hantzsch[2]). Glänzende Nadeln. Schmelzpunkt 102 bis 103°. Siedepunkt über 340°. Löslich in Wasser und Alkohol. Neutral. Geht beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure in Methylpseudolutidostyril, $C_8H_{11}NO$, über.

Dibrom-Collidindicarbonsäureäther-Dibromid, $C_8H_7Br_2(COOC_2H_5)_2N.Br_2$. Entsteht durch Oxydation des Dibromhydrocollidindicarbonsäureäther-Dibromides mit rauchender Salpetersäure (Hantzsch[3]).

Spitze Nadeln. Schmelzpunkt 102°. In heissem Alkohol und Aether löslich.

Pentachlor-Collidindicarbonsäureäther-Dichlorid, $C_8H_4Cl_5(COOC_2H_5)_2NCl_2$. Wird erhalten durch Chloriren des Hydrocollidindicarbonsäureäthers.

Feine, wollartige Nädelchen. Schmelzpunkt 149 bis 150°.

Collidindicarbonsäuremethyläther, $C_5N(CH_3)_3(COOCH_3)_2$. Bildung analog derjenigen des Aethyläthers. Nädelchen. Schmelzpunkt 82°. Siedepunkt 285 bis 287° (Hantzsch[4]).

$C_5(CH_3)_3(COOCH_3)_2.NHCl + 2H_2O$. Prismen. Schmelzpunkt 99,5°.

$[C_5(CH_3)_3(COOCH_3)_2NHCl]_2 + PtCl_4$. Rothgelbe Flittern. Schmelzpunkt 200°.

$C_5(CH_3)_3(COOCH_3)_2N.HCl.AuCl_3$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzpunkt 103 bis 105°.

Benzylidencollidindicarbonsäure, $C_5N(CH_3)_2.(CH:CH.C_6H_5)(COOH)_2 + 2H_2O$. Der Aethylester dieser Säure entsteht durch Oxydation des Benzylidendihydrocollidindicarbonsäureesters, $C_5H_2N(CH_3)_2.(CH:CH.C_6H_5).(COOC_2H_5)_2$ (Epstein[5]).

Tafelartige Krystalle. Schmelzpunkt 218 bis 219°; wasserfrei 241°. Wird durch Kaliumpermanganat zu Lutidintricarbonsäure oxydirt.

Aethylester. Schmelzpunkt 39°.

4. Parvolincarbonsäuren.

α-α'-Dimethyl-γ-äthylpyridindicarbonsäure, $C_5N(CH_3)_2C_2H_5(COOH)_2$. α-α'-Dimethyl-γ-äthyldinicotinsäure oder Parvolindicarbonsäure.

---

[1]) B. (1884) 17, 1025. — [2]) Ibid. — [3]) A. 215, 17. — [4]) B. (1883) 16, 1946. — [5]) A. 231, 1 ff. u. B. (1886) 19, R. 18.

Der Aethyläther dieser Säure (Siedepunkt 305 bis 308°) entsteht bei der Oxydation des Hydroparvolindicarbonsäureäthers, $C_5H_2N(CH_3)_2C_2H_5(COOC_2H_5)_2$ (aus Propylaldehyd, Acetessigester und Ammoniak), mittelst salpetriger Säure in alkoholischer Lösung (Engelmann[1]).

Krystalle. Schmelzpunkt 289 bis 290° (unter Zersetzung). Löslich in Alkohol und Wasser. Giebt mit Kalk destillirt α-α'-Dimethyl-γ-Aethylpyridin, $C_5H_2N(CH_3)_2C_2H_5$.

5. Carbonsäuren kohlenstoffreicherer Pyridinbasen.

1) α-α'-Dimethyl-γ-normalpropylpyridindicarbonsäure, $C_5N(CH_3)_2(C_3H_7)(COOH)_2 + H_2O$. Der Normalpropyllutidindihydrodicarbonsäureäthylester, $C_5H_2N(CH_3)_2.(C_3H_7)(COOC_2H_5)_2$, wird durch Oxydation der alkoholischen Lösung mittelst salpetriger Säure in den Aethylester dieser Säure übergeführt (Jaeckle[2]). Prismen. Schmelzpunkt der krystallwasserhaltigen Säure 211 bis 212°, der wasserfreien 247°. Giebt beim Erhitzen mit Kalk γ-Normalpropyllutidin, $C_5N(CH_3)_2(C_3H_7)(COOC_2H_5)_2$. Oel. Siedepunkt 308°.

2) α-α'-Dimethyl-γ-isobutylpyridindicarbonsäure, $C_5N(CH_3)_2(C_4H_9)(COOH)_2 + 2H_2O$. Der Aether dieser Säure wird aus dem Hydroisobutyllutidindicarbonsäureäther, $C_5H_2N(CH_3)_2(C_4H_9)(COOH)_2$, durch Oxydation mittelst salpetriger Säure gewonnen (Engelmann[3]).

Prismen (monosymmetrisch). Schmelzpunkt 273°. In Wasser und Alkohol löslich. Bildet mit Kalk destillirt Isobutyllutidin, $C_5H_2N(C_4H_9)(CH_3)_2$ (γ, α, α').

3) α-α'-Dimethyl-γ-hexylpyridindicarbonsäureäthylester, $C_5N.(CH_3)_2(C_6H_{13})(COOC_2H_5)_2$. Durch Oxydation des Hexyllutidindihydrodicarbonsäureäthylesters, $C_5H_2N(CH_3)_2(C_6H_{13}).(COOC_2H_5)_2$, erhalten (Jaeckle[2]). Oel. Die freie Säure ist nicht bekannt. Das Rohproduct der Verseifung giebt, mit Kalk erhitzt, γ-Hexyllutidin, $C_5H_2N(CH_3)_2.C_6H_{13}$.

II. Monocarbonsäuren homologer, einfach substituirter Pyridinbasen von der Formel $C_5H_4N.C_xH_y.COOH$, und deren Derivate.

Während in den bisher aufgeführten Pyridincarbonsäuren die Carboxylgruppen in dem Pyridinkern selbst sich befanden, enthalten die folgenden Carbonsäuren die Carboxylgruppe in einer mehrgliedrigen Seitenkette. Diese Verbindungen sind von Wichtigkeit, weil einige ihrer

---

[1]) A. 231, 37; B. (1886) 19, R. 16. — [2]) A. 246, 36 ff. — [3]) A. 231, 37; B. (1886) 19, R. 17.

Derivate in der Natur sich finden oder doch zu einigen natürlich vorkommenden Pflanzenbasen in naher Beziehung stehen.

β-Pyridin-α-Brompropionsäure, $C_5H_4N.C(CH_3)BrCOOH$. β-Pyridin-α-Milchsäure, $C_5H_4NC(CH_3)(OH).COOH$, wird beim Behandeln mit Phosphortribromid in Pyridinbrompropionsäure umgewandelt und diese durch Ueberführung in das Golddoppelsalz gereinigt (Hardy und Calmels [1]).

Syrup. Geht beim Erhitzen mit Trimethylamin in Pilocarpidin, $C_5H_4N_\beta.C(CH_3)(COOH)$
|
$N(CH_3)_2$, über.

$C_5H_4C(CH_3)Br.(COOH).N.HCl.AuCl_3$. Carmoisinrothe Blättchen.

β-Pyridin-α-Milchsäure, $C_5H_4N.C(CH_3)(OH).COOH$. Pilocarpin (s. d.) wird beim längeren Erhitzen mit Wasser in Trimethylamin und Pyridinmilchsäure zerlegt (daneben entsteht Pilocarpidin) (Hardy und Calmels [2]).

Gummiartig. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Das Baryumsalz giebt destillirt Hydroxyäthylpyridin, $C_5H_4NCH.OH.CH_3$. (Zähe Flüssigkeit.) Die normalen Platin- und Goldchloriddoppelsalze verlieren unter dem Exsiccator leicht Salzsäure, und gehen in:

$[C_5H_4NC(CH_3)(OH)COOH]_2PtCl_4$. Nadeln, bez.:
$C_5H_4NC(CH_3)(OH)(COOH).AuCl_3$. Tiefgelbe Nadeln. Schmelzpunkt 153 bis 154°, über.

Pilocarpidin, $C_5H_4NC(CH_3)(COOH)$
|
$N(CH_3)_2$. β-Pyridin-α-dimethylamidopropionsäure. Findet sich in den Jaborandiblättern (Harnack [3]); entsteht beim Erhitzen von Pilocarpin mit rauchender Salzsäure oder Salpetersäure; auch beim längeren Erhitzen des Pilocarpins mit verdünnter Salzsäure oder für sich, oder beim Erhitzen seiner Barytverbindung; sowie synthetisch beim Erhitzen von β-Pyridin-α-brompropionsäure, $C_5H_4NBrC(CH_3)COOH$, mit Trimethylamin (Hardy und Calmels [4]).

Verbindet sich mit 2 Mol. Methyljodid. Wird die daraus durch Alkali erhaltene freie Base mit Silberpermanganat behandelt, so entsteht Pilocarpin, indem nur die an dem Pyridinstickstoffatom befindliche Methylgruppe fortgenommen wird.

Salze: AgA. Nadeln.
$C_5H_4N.C.(CH_3)N(CH_3)_2.(COOH)HCl + H_2O$. Schuppen.
$C_{10}H_{14}N_2O_2.HCl + AuCl_3 + H_2O$. Prismen.
$C_{10}H_{14}N_2O_2.AuCl_3$. Gelbe Blättchen. Schmelzpunkt 144 bis 145°.
$(C_{10}H_{14}N_2O_2HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Blättchen. (Mit $1 H_2O$ feurigrothe, kleine Prismen.)

---

[1]) C. R. 105, 68; B. (1887) 20, R. 575. — [2]) C. R. 102, 1562; B. (1886) 19, R. 703. — [3]) B. (1886) 19, R. 357 und 613; A. 238, 228. — [4]) C. R. 102, 1116 und 1562; B. (1886) 19, R. 491; (1887) 20, R. 575.

Pilocarpin, $C_5H_4N\beta.C(CH_3)N(CH_3)_3$. Das Pilocarpin, $C_{11}H_{16}N_2O_2$,
COO
ist zuerst 1875 von Hardy[1]) in den Jaborandiblättern (von der Gattung Pilocarpus) nachgewiesen worden; es findet sich darin neben Jaborin (Harnack und Meyer[2]). Wird synthetisch erhalten beim Behandeln des gleichfalls synthetisch gewonnenen Pilocarpidins (s. d.) mit Jodmethyl und Aetzkali, und darauf mit Silberpermanganat (Hardy und Calmels[3]).

Farblose, amorphe Masse. In Wasser leicht löslich. Optisch activ (rechtsdrehend). Verbindet sich mit Alkalien zu Salzen der Pilocarpinsäure, $C_{11}H_{18}N_2O_3$. Geht beim Erhitzen mit Salzsäure in Jaborin und in Pilocarpidin über; beim Erhitzen mit Wasser wird Trimethylamin und Pyridinmilchsäure gebildet.

Die Barytverbindungen des Pilocarpins (wie des Pilocarpidins) geben destillirt Jabonin, $C_9H_{14}N_2 = C_5H_4N.CH.(CH_3).N(CH_3)_2$. (Farbloses Oel.) (Hardy und Calmels[4]). Pilocarpin wirkt schweisstreibend.

Salze des Pilocarpins: $C_{11}H_{16}N_2O_2.HCl$. Nadeln. — $C_{11}H_{16}N_2O_2.HNO_3$. Prismen. — $(C_{11}H_{16}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Blättchen und Prismen. — $C_{11}H_{16}N_2O_2.AuCl_3$. Schmelzpunkt 86°.

Das neben dem Pilocarpin in den Jaborandiblättern sich findende Jaborin (Harnack und H. Meyer[5]) entsteht auch neben Pilocarpidin und Jaborinsäure, $C_{19}H_{25}N_3O_5$, beim Erhitzen des Pilocarpins für sich oder mit Säuren (Harnack und H. Meyer, Hardy und Calmels[6]) oder mit Alkalien (Chastaing[7]). Jaborin hat nach Hardy und Calmels die Zusammensetzung $C_{22}H_{32}N_4O_4$. Amorph. Giebt beim Erhitzen mit Alkalien oder Salzsäure Pilocarpidin. Wirkt atropinähnlich.

Jaborinsäure, $C_{19}H_{25}N_3O_5$. Wird durch Salzsäure in Pilocarpidin und β-Pyridin-α-milchsäure zerlegt.

Jaboridin, $C_{10}H_{12}N_2O_3$ (Harnack[8]). Identisch mit Parodi's[9]) aus *Piper Jaborandi* erhaltenem Jaborandin (vergl. auch Chastaing[7]). Amorph. Atropinähnlich wirkend.

β-Pyridintartronsäure, $C_5H_4N.C(OH)(COOH)_2$. Salpetersaures Pilocarpin wird durch Kaliumpermanganat unter Abspaltung von Methylamin in Pyridintartronsäure übergeführt. Syrupös. Wird durch Kaliumpermanganat zu Nicotinsäure oxydirt (Hardy und Calmels[10]).

α-Pyridylacrylsäure, $C_5H_4NCH:CH.COOH$. Wird erhalten beim Erwärmen des ω-Trichlor-α-oxypropylpyridins, $C_5H_4N.CH_2$

[1]) J. chem. soc. [2] 24, 497 u. B. (1875) 8, 1594; vergl. auch Poehl, B. (1880) 13, R. 2401 u. (1879) 12, R. 2185. — [2]) A. 204, 67. — [3]) C. R. 102, 116, 1251; 103, 277; 105, 68; B. (1886) 19, R. 490; (1887) 20, R. 575; vergl. auch Chastaing, C. R. 94, 223 u. 968; 100, 1593; 101, 507. — [4]) C. R. 103, 277; B. (1886) 19, R. 703. — [5]) A. 204, 67 ff.; B. (1880) 13, R. 1997. — [6]) C. R. 102, 1251 ff.; B. (1886) 19, R. 491. — [7]) C. R. 94, 223 und 968. — [8]) Centralbl. f. d. med. Wissensch. 1885, 417 ff.; B. (1886) 19, R. 357. — [9]) Rivista farmaceutica 1875, 3. — [10]) C. R. 102, 1562; B. (1886) 19, R. 703.

$.CHOH.CCl_3$ (aus Chloral und α-Picolin) mit alkoholischem Kali (Einhorn und Liebrecht[1]) (vergl. S. 65).

$C_5H_4CH : CH.(COOH)N.HCl$. Weisse Krystalle. Schmelzpunkt 220°.

Ketone der Pyridinreihe.

β-Pyridylmethylketon, $C_5H_4N.CO.CH_3$. Das Hydrat dieses Ketons, $C_5H_4N.C(OH)_2.CH_3$, entsteht bei der Oxydation des Hydroxyäthylpyridins, $C_5H_4N.CH.OH.CH_3$, mittelst Goldchlorid in alkoholischer Lösung (Hardy und Calmels[2]).

Hydroderivate des Pyridins und seiner Abkömmlinge.

Das Pyridin und seine Derivate sind dadurch ausgezeichnet, dass sie bei der Einwirkung reducirender Mittel Wasserstoff aufzunehmen vermögen und in Hydropyridine bez. deren Abkömmlinge übergehen.

Diese Reduction erfolgt erheblich leichter als bei den Derivaten der Benzolreihe, und sie tritt ein beim Behandeln der Pyridinverbindungen mit Zinn und Salzsäure oder besser mit metallischem Natrium in alkoholischer Lösung. Hierbei kann der Wasserstoff auch an das Stickstoffatom treten und die tertiären Pyridinbasen in secundäre oder Imidbasen umwandeln. Ferner können einige Hydroderivate des Pyridins auch unmittelbar auf synthetischem Wege gewonnen werden. Umgekehrt werden die Hydropyridine bei der Einwirkung oxydirender Mittel (salpetrige Säure, Kaliumferricyanid, concentrirte Schwefelsäure, Nitrobenzol u. s. w.), wenn auch schwieriger, wieder in Pyridinverbindungen zurückverwandelt. Die Hydroderivate der Pyridinreihe besitzen ein besonderes Interesse deswegen, weil viele der wichtigsten natürlich vorkommenden Alkaloide zu diesen Verbindungen zu rechnen sind.

1. Dihydroverbindungen der Pyridinreihe.

1) Ein Dihydropyridin, C_5H_7N, scheint neben Pyridin sich zu bilden bei der Reduction des Brompyridins, C_5H_4BrN (aus Bromoform und Pyrrolkalium), mit Zink und Salzsäure (Ciamician und Dennstedt[3]); indessen ist die Verbindung nicht rein erhalten worden.

2) Ferner erhielt A. W. Hofmann[4]) beim Erhitzen der Alkyljodidverbindungen des Pyridins, $C_5H_5N.C_xH_yJ$, mit Aetzkali Verbindungen, welche durch ihren heftigen und stechenden Geruch ausgezeichnet

---

[1]) B. (1887) 20, 1593. — [2]) C. R. 103, 277; B. (1886) 19, R. 703. — [3]) B. (1882) 15, 1180. — [4]) B. (1881) 14, 1497 ff.

sind (vergl. S. 44) und die wahrscheinlich Dihydroderivate eines Methyl-, Aethyl-, Amyl- u. s. w. Pyridins sind:

Dihydromethylpyridin, $C_5H_6N.CH_3$. Farblose Flüssigkeit. Siedepunkt 129°.

Dihydroäthylpyridin. Siedepunkt 148°.

Dihydroamylpyridin, $C_5H_6N.C_5H_{11}$. Siedepunkt 201 bis 203°.

Die wenig beständigen, sich leicht oxydirenden Verbindungen (dieselben wirken reducirend auf Silbernitrat) sind noch nicht weiter untersucht.

3) Ein Dihydrodimethylpyridin, $C_5H_5N(CH_3)_2$, ist von Gautier und Mourgues [1]) aus dem Leberthran isolirt worden.

Farblose Flüssigkeit. Siedepunkt 199°. Stark basisch. Reducirt Silbernitrat wie die Hofmann'schen Dihydropyridine. Giebt mit Kaliumpermanganat oxydirt eine Picolincarbonsäure, $C_5H_3N(CH_3)COOH$.

4) Weiter sind zwei Basen der Formel $C_8H_{13}N$ (Dihydrocollidine) bekannt:

a) Dihydropropylpyridin, $C_5H_4(C_3H_7)N.H_2$ (?). Wenn Nicotin mit Selen längere Zeit erhitzt wird, so bildet sich neben Diisopyridin (s. d.) ein Hydrocollidin, $C_8H_{13}N$ (Cahours und Étard [2]); dasselbe findet sich auch unter den Producten der Fäulniss von Fischfleisch neben anderen Basen (Gautier und Étard [3]).

Gelbe Flüssigkeit. Siedepunkt 205°; von durchdringendem, aromatischem Geruch.

$C_8H_{13}N.HCl.AuCl_3$. — $(C_8H_{13}NHCl)_2.PtCl_4$.

b) Dihydrocollidin, $C_8H_{13}N$. Entsteht bei der Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf Hydrocollidindicarbonsäureäther, $C_8H_{11}N(COOC_2H_5)_2$, bei 120 bis 130° (Hantzsch [4]).

Farblose, durchdringend riechende, stark alkalische Flüssigkeit. Siedepunkt 175 bis 180°. In kaltem Wasser reichlich löslich, wird beim Erwärmen aus der Lösung wieder ausgeschieden.

$(C_8H_{13}NHCl)_2PtCl_4$. Feine Nadeln. $C_8H_{13}N.HJ$. Kleine Prismen.

In naher Beziehung zu diesem Dihydrocollidin steht die Dihydrocollidinmonocarbonsäure. Nur als Aethyläther, $C_5H_3N(CH_3)_3COOC_2H_5$, bekannt. Entsteht aus dem Hydrocollidindicarbonsäureäther, $C_5H_2N(CH_3)_3(COOC_2H_5)_2$, beim Erhitzen mit Salzsäure (Hantzsch).

Farbloses Oel von eigenthümlichem Geruch, schwach basisch. Geht oxydirt in Collidincarbonsäureäther über (s. S. 156). Das chlorwasserstoffsaure Salz (hellgelber Syrup) ist sehr unbeständig, und zerfällt schon bei 100° unter Salmiakabscheidung.

$[C_5H_3N(CH_3)_3(COOC_2H_5).HCl]_2.PtCl_4$. Mikroskopisch kleine, hellbraune Nädelchen.

Dihydrocollidinmonocarbonsäuremethyläther, $C_5H_3N(CH_3)_3COOCH_3$. Bildet sich analog dem Aethyläther beim

---

[1]) C. R. 107, 110 und 254. — [2]) C. R. 92, 1079; B. (1881) 14, R. 1414. — [3]) C. R. 94, 1298; B. (1882) 15, R. 1767. — [4]) A. 215, 45; B. (1882) 15, R. 2915.

Erhitzen des Dihydrocollidindicarbonsäuremethyläthers mit Salzsäure (Hantzsch [1]).

Dihydrocollidindicarbonsäure, $C_5H_2N(CH_3)_3(COOH)_2$. Nicht im freien Zustande bekannt.

Dihydrocollidindicarbonsäureäthyläther, $C_5H_2N(CH_3)_3(COOC_2H_5)_2$. Entsteht bei der Einwirkung von Acetessigester und Aldehydammoniak auf einander (Hantzsch [2]) (vgl. S. 31).

Farblose Tafeln. Die Krystalle zeigen schöne, blaue Fluorescenz. Kaum löslich in Wasser, löslich in Alkohol. Schmelzpunkt 131°, siedet über 315° unter Zersetzung. Nicht basisch. Wird beim Behandeln der alkoholischen Lösung mit salpetriger Säure zu Collidindicarbonsäureäther, $C_5N(CH_3)_3(COOC_2H_5)_2$ (s. S. 157), oxydirt. Giebt beim gelinden Erwärmen mit Salzsäure Hydrocollidinmonocarbonsäureäther, und beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 130° Dihydrocollidin (s. d.) und „Tetrahydrocollidin", $C_{16}H_{26}N_2$ (Flüssigkeit, Siedepunkt 255 bis 260°), neben anderen Zersetzungsproducten. Hydrocollidindicarbonsäureäther vereinigt sich leicht mit Chlor und Brom. Chlor bildet das:

Pentachlorcollidindicarbonsäureäthylätherdichlorid, $C_{14}H_{14}Cl_7NO_4$ (s. S. 158). Bei der Einwirkung von Brom entsteht:

Dibrom-Hydrocollidindicarbonsäureäther-Dibromid, $C_8H_7Br_2(COOC_2H_5)_2N, H_2, Br_2$. Gelbe, glänzende Krystalle oder topasähnliche, schöne, flächenreiche Krystalle. Löslich in Alkohol. Schmelzpunkt 88°. Durch rothe, rauchende Salpetersäure wird die Verbindung zu Dibrom-Collidindicarbonsäure-Dibromid, $C_{14}H_{17}NO_4Br_4$, oxydirt (s. S. 158).

Dihydrocollidindicarbonsäuremethyläther, $C_5H_2N(CH_3)_3(COOCH_3)_2$. Dem Aethylester sehr ähnlich. Schmelzpunkt 156°. Wird durch salpetrige Säure zu Collidindicarbonsäuremethylester, $C_5N(CH_3)_3(COOCH_3)_2$, oxydirt (Hantzsch [3]).

Hydroparvolindicarbonsäureäther, $C_5H_2N(CH_3)_2(C_2H_5)(COOC_2H_5)_2$. Entsteht durch Condensation von Acetessigäther, Propylaldehyd und Ammoniak (Engelmann [4]).

Prismen. Schmelzpunkt 110°. Giebt durch salpetrige Säure oxydirt Parvolindicarbonsäureäther, $C_5N(CH_3)_2(C_2H_5)(COOC_2H_5)_2$ (s. S. 158).

Hydronormalpropyllutidindicarbonsäureäther, $C_5H_2N.(CH_3)_2.(C_3H_7)(COOC_2H_5)_2$. Aus Acetessigester, Normalbutylaldehyd und Ammoniak dargestellt (Jaeckle [5]). Prismen. Schmelzpunkt 118°. Giebt oxydirt den Normalpropyllutidindicarbonsäureäther, $C_5N(CH_3)_2(C_3H_7)(COOC_2H_5)_2$.

Hydroisopropyllutidindicarbonsäureäther, $C_5H_2N(CH_3)_2(C_3H_7)(COOC_2H_5)_2$. Wird analog dem obigen Aether aus Acetessigäther, Isobutylaldehyd und Ammoniak gewonnen (Engelmann [4]).

---

[1]) B. (1883) 16, 1946. — [2]) A. 215, 10; B. (1881) 14, 1637; (1882) 15, R. 2912; (1884) 17, 1512. — [3]) B. (1883) 16, 1946. — [4]) A. 231, 37 ff. — [5]) A. 246, 34.

Prismen. Schmelzpunkt 97°. Wird durch salpetrige Säure, unter Abspaltung der Isopropylgruppe, zu Lutidindicarbonsäureäther, $C_5HN(CH_3)_2(COOC_2H_5)_2$ (s. S. 153), oxydirt.

Hydroisobutyllutidindicarbonsäureäther, $C_5H_2N(CH_3)_2.(C_4H_9)(COOC_2H_5)_2$. Aus Acetessigäther, Valeraldehyd und Ammoniak erhalten (Engelmann[1]).

Prismen. Schmelzpunkt 100°. Wird durch salpetrige Säure zu Isobutyllutidindicarbonsäureäther, $C_5N(CH_3)_2(C_4H_9)(COOC_2H_5)_2$ (siehe S. 159), oxydirt.

Hexyllutidindihydrodicarbonsäureäther, $C_5H_2N.(CH_3)_2.(C_6H_{13})(COOC_2H_5)_2$. Aus Acetessigester, Oenanthol und Ammoniak gewonnen (Jaeckle[2]). Prismen. Schmelzpunkt 54°. Wird durch salpetrige Säure zu Hexyllutidindicarbonsäureäther, $C_5N(CH_3)_2(C_6H_{13})(COOC_2H_5)_2$, oxydirt.

Benzylidendihydrocollidindicarbonsäureäther, $C_5H_2N(CH_3)_2(CH:CH.C_6H_5)(COOC_2H_5)_2$. Durch Condensation von Acetessigäther, Zimmtaldehyd und Ammoniak dargestellt (Epstein[3]).

Nadeln. Schmelzpunkt 148 bis 149°. Salpetrige Säure führt den Aether in alkoholischer Lösung in Benzylidencollidindicarbonsäureäther, $C_5N(CH_3)_2(CH:CH.C_6H_5)(COOC_2H_5)_2$, über.

2. Tetrahydroverbindungen der Pyridinreihe.

Solche Verbindungen sind erhalten worden aus sechsfach hydrirten Pyridinbasen (Piperidin und Homologen) oder deren Abkömmlingen durch Oxydation mittelst Salpetersäure, Brom u. s. w., und ferner aus Pyridinderivaten durch theilweise Reduction. Ausserdem finden sich einige wichtige Abkömmlinge vierfach hydrirter Pyridinbasen in der Natur.

1. Abkömmlinge des Pyridins.

Aus dem Piperylurethan, $C_5H_{10}N(COOC_2H_5)$, werden bei der Einwirkung von Salpetersäure oder von Brom unter Ersatz eines Wasserstoffatoms durch eine Nitrogruppe bez. ein Bromatom, und unter Ausscheidung von zwei Wasserstoffatomen Abkömmlinge eines Tetrahydropyridins, C_5H_9N, gebildet; bei der Einwirkung des Broms findet gleichzeitig eine Anlagerung der Bestandtheile der unterbromigen Säure, HOBr, statt, welche durch Alkalien leicht wieder abgespalten werden.

Nitrodehydropiperylurethan, $C_5H_7N.(NO_2)(COOC_2H_5)$. Entsteht bei gemässigter Einwirkung von Salpetersäure auf Piperylurethan,

[1]) A. 231, 37. — [2]) A. 246, 38. — [3]) A. 231, 1 ff.

$C_5H_{10}N.COOC_2H_5$ (Schotten[1]). Schwach gelb gefärbte Nadeln oder Prismen. Schmelzpunkt 51,5°. In Wasser und Alkohol löslich.

Nitrodehydropiperylmethylurethan, $C_5H_7N.(NO_2)COOCH_3$. Nadeln. Schmelzpunkt 102 bis 103°.

Bromhydroxyl-Nitrodehydropiperylurethan, $C_5H_7N.(NO_2).(CO_2C_2H_5).(HO)(Br)$. Entsteht bei der Einwirkung von Brom auf die essigsaure Lösung des Nitrourethans (Schotten). Prismen. Schmelzpunkt 157°. Die Verbindung wird schon in der Kälte durch Ammoniak oder Natronlauge unter Abscheidung von Alkalibromid zerlegt.

Bromhydroxyl-Bromdehydropiperylurethan, $C_5H_7NBr.(CO_2C_2H_5).(HO)Br$. Bildet sich bei der Einwirkung von Brom auf das Piperyläthylurethan, $C_5H_{10}N(COOC_2H_5)$ (Schotten).

Prismen. Schmelzpunkt 140°. Wird leicht durch Alkalien zersetzt.

2. Abkömmlinge der Picoline, Lutidine, Collidine.

1) Tetrahydropicolin, $C_5H_7(CH_3).NH$. Entsteht bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf ω-Brombutylmethylketon, $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2Br$ (Lipp[2]).

Nicht näher untersucht.

Tetrahydromonochlorpicolinsäure, $C_5H_7ClN.COOH$. Entsteht bei der Reduction der Dichlorpicolinsäure mit Zinn und Salzsäure (Ost[3]).

Rechtwinkelige, glänzende Blättchen. Schmelzpunkt 265 bis 270°. Leicht löslich in Wasser. Das Kupfersalz bildet kleine, blaue Prismen.

2) Zu den Tetrahydroderivaten der Pyridinreihe sind ferner zu rechnen Verbindungen, welche aus dem Piperidin (oder Hexahydropyridin) und seinen Homologen durch Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen entstehen und welche als Piperideïnverbindungen bezeichnet werden (Ladenburg[4]).

Dieselben entstehen beim Behandeln der Piperidinbasen mit Brom und Natronlauge [A. W. Hofmann[5]), Ladenburg[4])], oder mit Jod und Silberoxyd (Ladenburg, s. u.), oder beim Erhitzen von Oxypiperidinbasen (Conydrin) mit wasserentziehenden Mitteln (A. W. Hofmann, s. S. 179).

α-Methylpiperideïn, $C_5H_7(CH_3).NH$. α-Pipecoleïn. Sehr unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedepunkt 125 bis 127°. Secundäre Base. Giebt mit Essigsäureanhydrid eine bei 230° siedende Acetylverbindung (Ladenburg[4]).

α-Aethylpiperideïn, $C_5H_7(C_2H_5)NH$. Flüssigkeit. Siedepunkt 149 bis 151°.

---

[1]) B. (1883) 16, 644. — [2]) B. (1885) 18, 3282, und (1886) 19, 2843. — [3]) J. pr. Chem. [2] 27, 145. — [4]) B. (1887) 20, 1645. — [5]) B. (1885) 18, 111.

$(C_7H_{13}NHCl)_2 + PtCl_4$. Gelbrothe Nadeln. Schmelzpunkt 179 bis 181° (Ladenburg [1]).

Dimethylpiperideïn, $C_5H_6(CH_3)_2NH$. Bildet sich beim Behandeln des Dimethylpiperidins, $C_5H_9N(CH_3)_2$, mit Jod und Silberoxyd (Ladenburg [2]). Flüssigkeit. Siedepunkt 137 bis 140°. Tertiäre Base (s. S. 188).

3) Isomer aber nicht identisch mit dem α-Aethylpiperideïn ist das

$$\text{Norhydrotropidin, } C_7H_{13}N = \begin{array}{c} CH_2 \\ HC \quad\quad CH_2 \\ HC \quad\quad .C<^{H}_{CH_2.CH_3} \\ NH \end{array} \quad (?)$$

(Tetrahydro-α-Aethylpyridin).

Norhydrotropidin bildet sich bei der Destillation des salzsauren Hydrotropidins, $C_8H_{15}N.HCl$, im Salzsäurestrom neben Chlormethyl: $C_8H_{15}N.HCl = C_7H_{13}N + CH_3Cl$ (Ladenburg [3]).

Farblose, krystallinische Masse. Schmelzpunkt ungefähr 60°. Siedepunkt 161°. In Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Starke Base; zieht Kohlensäure aus der Luft an. Geht beim Erhitzen des salzsauren Salzes mit Zinkstaub in α-Aethylpyridin, $C_5H_4N.C_2H_5$, über. Damit ist die Zugehörigkeit des Norhydrotropidins zur Pyridinreihe, und insonderheit die Anwesenheit einer Aethylgruppe in dem Norhydrotropidin, sowie die α-Stellung der Aethylgruppe bewiesen. Da das Norhydrotropidin ferner eine Nitrosoverbindung bildet [$C_7H_{12}N.NO$, würfelähnliche Krystalle, Schmelzpunkt 116 bis 117° (Ladenburg)], so muss es eine secundäre Base sein. Daraus würde sich dann ergeben, dass das Norhydrotropidin ein Tetrahydro-α-äthylpyridin ist. Unbestimmt bleibt dabei vorläufig noch, ob die Wasserstoffatome sich in der oben angenommenen Weise an den Pyridinkern angelagert haben, so dass ausser dem Stickstoff auch noch das α-, β- und γ-Kohlenstoffatom reducirt worden wären.

$C_7H_{13}NHCl$. Weisse krystallinische Masse. Schmelzpunkt 281°.

$(C_7H_{13}NHCl)_2PtCl_4$. Goldgelbe Prismen.

$$\text{4) Hydrotropidin, } C_8H_{15}N = \begin{array}{c} CH_2 \\ HC \quad\quad CH_2 \\ HC \quad\quad C<^{H}_{CH_2.CH_3} \\ N.CH_3 \end{array} \quad (?)$$

n[4])-Methylnorhydrotropidin oder n-Methyltetrahydro-α-äthylpyridin. Entsteht durch Reduction des Tropinjodürs, $C_8H_{15}NJ_2$, mit Zink und Salzsäure (Ladenburg [5]).

---

[1]) B. (1887) 20, 1645. — [2]) B. (1881) 14, 1347, und A. 247, 59. — [3]) B. (1887) 20, 1649. — [4]) Die Methylgruppe am Stickstoff. — [5]) B. (1883) 16, 1408.

Flüssigkeit. Siedepunkt 167 bis 169°. **Starke Base. Spaltet** bei der Destillation des salzsauren Salzes im Salzsäurestrom Chlormethyl ab und geht in Norhydrotropidin über. Hieraus kann man schliessen, dass das Hydrotropidin ein Abkömmling des Norhydrotropidins ist, entstanden durch Ersetzung des Wasserstoffatoms der Imidgruppe durch die Methylgruppe. Danach ergiebt sich dann die obige Formel des Hydrotropidins.

$C_8H_{15}N.HCl$. Weisse, zerfliessliche Krystalle.
$(C_8H_{15}NHCl)_2PtCl_4$. Orangegelbe Tafeln.

Tropin, $C_5H_7(C_2H_4OH)NCH_3$. n-Methyltetrahydro-α-oxyäthylpyridin (vergl. Ladenburg[1]),

$$= \begin{array}{c} CH_2 \\ HC \diagup \quad \diagdown CH_2 \\ \| \qquad\quad | \\ HC \quad\;\; C <^{H}_{CH_2.CH_2.OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ NCH_3 \end{array}$$

Das Tropin wurde im Jahre 1868 als Spaltungsproduct des Atropins beim Erwärmen mit Alkalien ungefähr gleichzeitig durch Pfeiffer[2]) und Kraut[3]) erhalten. Daneben beobachtete Kraut die Entstehung einer stickstofffreien Säure, der Atropasäure, $C_8H_8O_2$. Für das Tropin stellte Kraut die Formel $C_8H_{17}NO_2$ auf. Lossen[4]) wies bald hierauf (1864) auf Grund seiner Untersuchungen nach, dass das Tropin, welches er durch Spaltung des Atropins mit Salzsäure erhalten hatte, die Formel $C_8H_{15}NO$ besitze. Diese Formel wurde 1865 auch von Kraut[5]) als richtig erkannt und gleichzeitig die tertiäre Natur des Tropins nachgewiesen. W. Lossen[6]) stellte weiter (1865) fest, dass beim Zerfall des Atropins neben Tropin drei von einander verschiedene Säuren, Tropasäure, $C_9H_{10}O_3$, Atropasäure und Isatropasäure, $C_9H_8O_2$, entstehen (und zwar bilden sich Atropasäure und Isatropasäure secundär aus der zuerst entstandenen Tropasäure).

Im Jahre 1880 beobachtete ferner Ladenburg[7]), dass das Tropin auch als Spaltungsproduct des Hyoscyamins aus *Hyoscyamus niger* (Bilsenkraut) entsteht. Besonders durch die Untersuchungen von Ladenburg ist endlich in neuester Zeit das Verhalten und die Zusammensetzung des Tropins mit grosser Wahrscheinlichkeit aufgeklärt worden.

Tropin entsteht neben Tropasäure, $C_9H_{10}O_3$, bei der Zerlegung des Atropins, $C_{17}H_{23}NO_3$ [Kraut[8]), Lossen[9])], des Hyoscyamins (Ladenburg[10]), sowie aus dem Belladonnin [Ladenburg und Roth[11]), Merling[12])] durch Erhitzen mit Barytwasser oder mit Salzsäure: $C_{17}H_{23}NO_3 + H_2O = C_9H_{10}O_3 + C_8H_{15}NO$. Ferner wird Tropin gebildet beim Erhitzen des Tropigenins mit Jodmethyl (Merling, s. S. 178).

---

1) B. (1887) 20, 1647 ff. — 2) A. 128, 277. — 3) Ibid. 281. — 4) A. 131, 43. — 5) A. 133, 87. — 6) A. 138, 230. — 7) A. 206, 274 ff. — 8) A. 128, 281. — 9) A. 131, 87. — 10) A. 206, 292. — 11) B. (1884) 17, 152. — 12) Ibid. 381.

Wasserhelle, grosse Krystalle oder Tafeln (aus absolutem Aether). Schmelzpunkt 61,2° (Kraut), 63° (Schmidt[1]) (nur bei völlig trockener Substanz, sonst niedriger), 62° (Ladenburg[2]). Siedepunkt 229° (Ladenburg). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Hygroskopisch. Stark alkalisch. Beim Erhitzen mit Barythydrat oder Natronkalk wird Methylamin abgespalten und neben anderen Zersetzungsproducten auch Tropiliden, C_7H_8, gebildet (vergl. S. 170) [Kraut[3]), Ladenburg[4])].

Mit rauchender Salzsäure und Eisessig auf 180° oder mit verdünnter Schwefelsäure auf 230° erhitzt, liefert das Tropin: Tropidin, $C_8H_{13}N$ (Ladenburg[4]):

$$C_8H_{15}NO = H_2O + C_8H_{13}N.$$

Rauchende Jodwasserstoffsäure und Phosphor wandeln das Tropin in Tropinjodür, $C_8H_{15}NJ_2$, um (Ladenburg[5]). Beim Erhitzen auf 150° entsteht nur Tropidin, $C_8H_{13}N$ (Ladenburg).

Durch alkalische Chamäleonlösung wird das Tropin in Tropigenin, $C_{17}H_{13}NO$ (eine secundäre Base), umgewandelt; bei stärkerer Einwirkung findet vollständige Zersetzung statt (Merling[6]). Chromsäure wandelt das Tropin in Tropinsäure, $C_8H_{13}NO_4$, um; durch Salpetersäure wird Nitrotropeïn, $C_8H_{14}ONO_2$, gebildet.

Das Tropin, $C_8H_{15}NO$, unterscheidet sich von dem Hydrotropidin, $C_8H_{15}N$, nur durch den Mehrgehalt eines Sauerstoffatomes. Aus der Ueberführbarkeit des Tropins in das Hydrotropidin (vermittelst des Tropinjodürs) ergiebt sich nun zunächst die nahe Verwandtschaft beider Basen, und da das Tropin weiter die Eigenschaften eines Alkohols besitzt (s. die Tropeïne), so folgt hieraus die oben angeführte Constitutionsformel.

$C_8H_{15}NO.HCl$. Concentrisch gruppirte, zerfliessliche Nadeln (Pfeiffer[7]).

$(C_8H_{15}NO.HCl)_2PtCl_4$. Grosse, orangerothe Krystalle. Leicht löslich in warmem Wasser, unlöslich in Alkohol. Das Doppelsalz schmilzt bei 198 bis 200° unter Zersetzung (Schmidt).

$C_8H_{15}NO.HCl.AuCl_3$. Grosse, gelbe Tafeln. Schmelzpunkt 210 bis 212° (Schmidt).

$C_8H_{15}NO.C_6H_2(NO_2)_3OH$. Gelbe Nadeln.

Alkylderivate des Tropins.

α-Methyltropin, $C_9H_{17}NO = C_7H_{11}ON(CH_3)_2$. Das Methyltropinjodür, $C_8H_{15}ONCH_3J$, entsteht beim Erhitzen von Tropin mit Jodmethyl [Merling[8]), Ladenburg[9])]. Das Jodür wird durch Silber-

[1]) A. 208, 214. — [2]) B. (1880) 13, 608. — [3]) A. 133, 91. — [4]) A. 217, 117; vergl. B. (1879) 12, 944; (1881) 14, 230. — [5]) B. (1881) 14, 227; A. 217, 123; B. (1883) 16, 1408. — [6]) B. (1882) 15, 289. — [7]) A. 128, 279. — [8]) B. (1881) 14, 1829; A. 216, 335. — [9]) B. (1881) 14, 2127; A. 217, 129.

oxyd zunächst in die freie Base und diese durch Wasserabspaltung in das Methyltropin umgewandelt.

Farblose, ölige Flüssigkeit. Siedepunkt 243°. Stark alkalisch. In Wasser und Alkohol leicht, in Aether sehr schwer löslich. Beim Erhitzen mit Salzsäure spaltet das Methyltropin Chlormethyl ab (Ladenburg[1]). Durch Natronlauge wird Dimethylamin ausgeschieden. Beim Behandeln des Methyltropins mit Jodmethyl entsteht Dimethyltropinjodür (s. d.).

$C_9H_{17}NO.HCl.AuCl_3$. Prismen.

β-Methyltropin, $C_9H_{17}NO$. Entsteht beim Schütteln von Tropilen, $C_7H_{10}O$, mit einer wässerigen Lösung von Dimethylamin (Ladenburg[2]).

Flüssigkeit. Siedepunkt 198 bis 205°. Beim Behandeln mit Salzsäure in höherer Temperatur zerfällt das β-Methyltropin ziemlich glatt wieder in Tropilen und Dimethylamin.

γ-Methyltropin, $C_9H_{17}NO$. Entsteht in kleiner Menge bei der Destillation von Dimethyltropin (Merling[3]).

$(C_9H_{17}NO.HCl)_2PtCl_4$.

Dimethyltropinjodür, $C_7H_{11}ON(CH_3)_2.CH_3J$ [Merling[4]), Ladenburg[5])]. Zerfliessliche Nadeln. Die aus dem Dimethyltropinjodür durch Silberoxyd frei gemachte Base zerfällt beim Erhitzen in Trimethylamin, Tropilen, $C_7H_{10}O$, und Tropiliden, C_7H_8. [Das Tropilen vereinigt sich mit Dimethylamin zu einer dem Methyltropin isomeren Base, dem β-Methyltropin, $C_9H_{17}NO$ (s. o.).]

Aethyltropinjodid, $C_8H_{15}NO.C_2H_5J$ [Kraut[6]), Lossen[7])].

$(C_{10}H_{19}NOHCl)_2PtCl_4$. Hellgelbes Krystallpulver (Kraut).

Tropeïne.

Wie die oben aufgeführte Formel des Tropins zeigt, wird in demselben eine alkoholische Hydroxylgruppe, und zwar in der Seitenkette, angenommen. Diese Annahme gründet sich auf die Thatsache, dass das Tropin wie ein Alkohol mit Säuren Säureester zu bilden vermag. Diese Säureester des Tropins sind zuerst von Ladenburg[8]) entdeckt und als Tropeïne bezeichnet worden. Zu diesen Verbindungen gehört auch das Atropin (s. unten), welchem einige andere synthetisch erhaltene Tropeïne in ihrer physiologischen Wirkung ähnlich sind. Die Tropeïne werden erhalten durch Behandeln des Tropins mit den betreffenden Säuren und mit Salzsäure.

Nitrotropeïn, $C_8H_{14}N.ONO_2$. Entsteht beim Erwärmen von Tropin mit Salpetersäure auf dem Wasserbade (Ladenburg[9]).

---

[1]) B. (1881) 14, 2405. — [2]) B. (1881) 14, 2404. — [3]) B. (1882) 15, 288; A. 216, 334. — [4]) B. (1881) 14, 1829. — [5]) Ibid. 2127. — [6]) A. 133, 87. — [7]) A. 138, 239. — [8]) B. (1880) 13, 106. — [9]) B. (1882) 15, 1025.

Langsam erstarrendes Oel. Schmilzt zwischen 48 und 61°. Unter theilweiser Zersetzung destillirbar. Löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Wird durch Alkalien verseift.

$(C_8H_{14}N_2O_3 . HCl)_2PtCl_4$. Nadeln.
$C_8H_{14}N_2O_3 . HJ$. Prismen.

Benzoyltropeïn, $C_8H_{14}NO(COC_6H_5) + 2H_2O$. Wird erhalten durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Tropin (Buchheim[1]); ferner beim Erhitzen von Tropin mit Benzoësäure und verdünnter Salzsäure auf 100° [Ladenburg[2]); Ladenburg, G. Meyer[3])].

Seideglänzende Krystallblättchen. In Wasser, Alkohol und Aether löslich. Schmelzpunkt 58°. Verliert über Schwefelsäure $1^1/_2$ Mol. Wasser; die zurückbleibende Verbindung mit $^1/_2$ Mol. Wasser schmilzt bei 37°.

$[C_{15}H_{19}NO_2 . HCl]_2 . PtCl_4 + 2H_2O$. Orangefarbene Blättchen.
$C_{15}H_{19}NO_2 . HNO_3$. Nadeln.
$C_{15}H_{19}NO_2 . C_6H_2(NO_2)_3(OH)$. Tafeln.

Salicyltropeïn, $C_8H_{14}N.O.CO.C_6H_4.OH$. Aus Salicylsäure, Tropin und Salzsäure bei 100° (Ladenburg[4]).

Seideglänzende Blättchen. Schmelzpunkt 58 bis 60°. Schwaches Gift. Wirkt nicht mydriatisch. Starke Base.

Das Chlorhydrat bildet kleine glänzende Prismen (Ladenburg[5]).

$(C_{15}H_{19}NO_3 . HCl)_2PtCl_4$. Mikroskopische Nadeln.
$C_{15}H_{19}NO_3 . HCl . AuCl_3$. Blätter (aus heissem Wasser).

m-Oxybenzoyltropeïn, $C_8H_{14}NOCOC_6H_4OH$. Aus Tropin, m-Oxybenzoësäure und verdünnter Salzsäure bei 100° [Ladenburg[6]); Ladenburg, G. Meyer[7])].

Feine Blättchen. Schmelzpunkt 226°. Zum Theil unzersetzt destillirbar. Oxybenzoyltropeïn wirkt erweiternd auf die Pupille, wie das Atropin (Völkers).

$C_{15}H_{19}NO_3 . HCl$. Weisse Nadeln.
$(C_{15}H_{19}NO_3 . HCl)_2PtCl_4$. Orangefarbene Blättchen.
$(C_{15}H_9 . NO_3)_2H_2SO_4 + 4H_2O$.

Paraoxybenzoyltropeïn, $C_8H_{14}NOCOC_6H_4OH + 2H_2O$. Aus p-Oxybenzoësäure, Tropin und Salzsäure (Ladenburg, G. Meyer[8]).

Rhombische Blättchen. Schmelzpunkt 227°.

$(C_{15}H_{19}NO_3 . HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Orangefarbene Blättchen.
$C_{15}H_{19}NO_3 . HCl . HgCl_2 + H_2O$. Lange Nadeln.
$C_{15}H_{19}NO_3 . HNO_3$. Nadeln.
$C_{15}H_{19}NO_3 . C_6H_2(NO_2)_3OH$. Gelbe Prismen.

Phenylacetyltropeïn, $C_8H_{14}N.OCOC_7H_7$. Entsteht bei längerem Erwärmen einer verdünnten Lösung von Tropin, Phenylessigsäure und Salzsäure [Ladenburg[9]); Ladenburg und Roth[10])].

---

[1]) Archiv f. exp. Path. 5, 466. — [2]) B. (1880) 13, 1083. — [3]) A. 217, 94. — [4]) A. 217, 89. — [5]) B. (1880) 13, 1083. — [6]) B. (1880) 13, 1081. — [7]) A. 217, 91. — [8]) A. 217, 93. — [9]) B. (1882) 15, 1026. — [10]) A. 217, 88.

Narkotisch riechendes, nicht erstarrendes Oel. Das salzsaure Salz ist syrupös.

$(C_{16}H_{21}NO_2 . HCl)_2PtCl_4$. Dicke, rothgelbe Prismen.

$C_{16}H_{21}NO_2 . HCl . AuCl_3$. Gelbe, glänzende Blättchen.

$C_{16}H_{21}NO_2 . HBr$. Dünne Prismen.

$(C_{16}H_{21}NO_2)_2 . H_2SO_4$. Tafeln.

Homatropin, $C_8H_{14}NOCOCH.OH.C_6H_5$ (Phenylglycolyltropeïn oder Oxytoluyltropeïn). Aus Mandelsäure und Tropin bei Gegenwart von Salzsäure entstehend (Ladenburg[1]). Die Bildung erfolgt viel leichter als die des Atropins. Glashelle Prismen. Schmelzpunkt 95,5 bis 98,5°. Zerfliesslich.

Diese Verbindung ist ihrer physiologischen Wirkung wegen nach dem Atropin die wichtigste unter den Tropeïnen.

Das Homatropin wirkt fast ebenso energisch erweiternd auf die menschliche Pupille, wie das Atropin, die Wirkung ist aber eine rascher vorübergehende [Völkers, s. B. (1880) **13**, 1088]. Vergleiche in Bezug der physiologischen Wirkung die Angaben von Goetz[2]), Bertheau[3]) u. a. m.

$C_{16}H_{21}NO_3 . HCl . AuCl_3$. Schwer lösliche Prismen.

$C_{16}H_{21}NO_3 . HBr$. Rhombische Krystalle. Das Sulfat bildet seideglänzende Nadeln.

$C_{16}H_{21}NO_3 . C_6H_2(NO_2)_3 . OH$. Gelbe, glänzende Blättchen.

Cinnamyltropeïn, $C_8H_{14}NO.COC_8H_7$. Aus Zimmtsäure, Tropin und Salzsäure (Ladenburg[4]).

In geringer Menge entsteht das Cinnamyltropeïn auch aus Phenylmilchsäure, Tropin und Salzsäure (Ladenburg), wobei die Phenylmilchsäure zunächst in Zimmtsäure übergeht. Kleine Blättchen. Schmelzpunkt 70°, in Alkohol und Chloroform leicht, in Wasser sehr schwer löslich. Starkes Gift; wirkt aber nicht mydriatisch.

Das Chlorhydrat bildet seideglänzende Blättchen.

$(C_{17}H_{21}NO_2 . HCl)_2PtCl_4$. Glänzende, mikroskopische Tafeln.

$C_{17}H_{21}NO_2 . HCl . AuCl_3$. Nadeln.

Atropatropeïn, $C_8H_{14}NO.COC_8H_7$. Aus Atropasäure, Tropin und Salzsäure in kleiner Menge (Ladenburg[5]).

Wahrscheinlich identisch mit der von Pesci[6]) aus Atropin und Salpetersäure erhaltenen Base, dem Apoatropin. Prismen. Schmelzpunkt 60 bis 62°. Giebt mit Natriumamalgam reducirt Hydroapoatropin, $C_{17}H_{23}NO_2$ (Oel) (Pesci).

$C_{17}H_{21}NO_2 . HCl . AuCl_3$. Kleine Nadeln.

Pseudoatropin oder Atrolactyltropeïn,

$$C_8H_{14}NOCO . C(OH)\left\langle\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right. .$$

---

[1]) B. (1880) **13**, 107 u. 1086; A. **217**, 82 bis 87. — [2]) Inaug.-Diss. Kiel 1880. — [3]) Berl. klin. Wochenschr. 1880, 41. — [4]) B. (1880) **13**, 1085; A. **217**, 100. — [5]) A. **217**, 102. — [6]) Gazz. chim. ital. **11**, 538; **12**, 59, 285, 329; B. (1882) **15**, 529, 1198; (1883) **16**, 243.

Entsteht beim längeren Erwärmen von atrolactylsaurem Tropin mit sehr verdünnter Salzsäure [Ladenburg[1]; Ladenburg und Roth[2]].

Glänzende Nadeln. Schmelzpunkt 119 bis 120°. In kaltem Wasser sehr schwer, in heissem Wasser leichter löslich. Starke Base. Die mydriatische Wirkung des Pseudoatropins gleicht sehr derjenigen des Atropins (vergl. A. 217, 89). Die Salze krystallisiren nicht gut. Das Platindoppelsalz ist leicht löslich. Das Pikrat bildet gelbe Nadeln.

$C_{17}H_{23}NO_3 . HCl AuCl_3$. Gelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 112 bis 114°.

Phtalyltropeïn, $C_{24}H_{32}N_2O_4$. Aus Tropin, Phtalsäure und Salzsäure (Ladenburg[3]). Seideglänzende Nadeln. Schmelzpunkt 70°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Tropa-tropeïn oder Atropin,

$$C_{17}H_{23}NO_3 = C_8H_{14}NO.CO.CH\begin{matrix} \diagup CH_2.OH \\ \diagdown C_6H_5 \end{matrix} .$$

Vorkommen: In allen Theilen von *Atropa Belladonna* [Mein[4], Geyger und Hesse[5]]. In den Samen von *Datura Strammonium* (Stechapfel) [Geyger und Hesse[6], v. Planta[7]]. Das Atropin ist begleitet von Hyoscyamin, Belladonnin und Hyoscin. Die Angaben von Ladenburg[8], welcher in Atropa mehr Atropin neben kleineren Mengen Hyoscyamin, und in Datura vorwiegend Hyoscyamin fand, während E. Schmidt[9] in Datura mehr Atropin beobachtet haben will, erklären sich durch die seither nachgewiesene Ueberführbarkeit des Hyoscyamins in Atropin (s. S. 177). Atropin ist auch nachgewiesen worden in *Atropa Belladonna var. lutea* von Schütz[10] und in *Datura arborea* von Walz[11].

Geschichte des Atropins. Das Atropin wurde i. J. 1831 zuerst von Mein[12] aus der Belladonnawurzel isolirt; etwas später, aber unabhängig, theilten Geyger und Hesse[13] die gleiche Beobachtung mit. Liebig[14] stellte zuerst eine Formel auf, die er später[15] in die heute allgemein anerkannte Formel $C_{17}H_{23}NO_3$ umwandelte.

A. v. Planta[16] bestätigte Liebig's Versuche, und stellte die Identität des in dem Stechapfel vorkommenden Alkaloides, des sogenannten Daturins, mit dem Atropin fest. Auch Geyger und Hesse hielten an der Identität von Atropin und Daturin fest. Dagegen haben andere Autoren, so Soubeiran[17], Schroff[18] und später auch Erhard[19] und

---

[1]) B. (1882) **15**, 1027. — [2]) A. **217**, 87. — [3]) B. (1880) **13**, 108 u. 1088. — [4]) A. **6**, 67. — [5]) A. **5**, 43 u. **6**, 44. — [6]) A. **7**, 272. — [7]) A. **74**, 246 u. 252. — [8]) A. **206**, 279. — [9]) A. **208**, 196. — [10]) J. Pharm. (1877), S. 121. — [11]) J. Pharm. **24**, 353. — [12]) A. **6**, 67. — [13]) A. **5**, 43; **6**, 44; **7**, 269, 272. — [14]) A. **6**, 66. — [15]) Geyger's Pharmacie, S. 1163. — [16]) A. **74**, 245. — [17]) Traité de Pharm. **2**, 6. — [18]) Pharmakolog. 551, 4. Aufl. — [19]) Jahrbuch d. Pharm. 1866.

Poehl[1]) zwischen Atropin und Daturin Unterschiede gefunden. In neuerer Zeit wies jedoch E. Schmidt[2]) die Identität von Atropin und Daturin nach.

Die chemischen Eigenschaften des Atropins wurden zuerst näher bekannt durch die Untersuchungen von Pfeiffer[3]), Kraut[4]) und von Lossen[5]). Pfeiffer erhielt Benzoësäure als Zersetzungsproduct des Atropins und wies den Zerfall des Atropins durch kochende Natronlauge nach, ohne jedoch die Spaltungsproducte näher zu untersuchen.

Kraut zerlegte das Atropin durch Kochen mit Barytwasser in Atropasäure, $C_9H_8O_2$, und Tropin, $C_8H_{15}NO$.

Lossen zersetzte das Tropin mit Salzsäure, ermittelte die wahren Spaltungsproducte des Atropins, nämlich Tropasäure, $C_9H_{10}O_3$, und Tropin, $C_8H_{15}NO$, und zeigte, dass die Atropasäure ein weiteres Spaltungsproduct der Tropasäure sei, welches bei der Einwirkung der kochenden Barytlösung entsteht:

$$1)\quad C_{17}H_{23}NO_3 + H_2O = C_9H_{10}O_3 + C_8H_{15}NO,$$

$$2)\quad C_9H_{10}O_3 = C_9H_8O_2 + H_2O.$$

Die chemische Natur der Tropasäure ist durch die Arbeiten von Kraut (a. a. O.), Fittig und Wurster[6]), Ladenburg[7]), Ladenburg und Rügheimer[8]), Merling[9]), Kraut und Merling[10]) und von Spiegel[11]) aufgeklärt worden; aus diesen Untersuchungen ergiebt sich, dass Tropasäure, $C_9H_{10}O_3$,

$$\alpha\text{-Phenylhydracrylsäure,}\ \begin{cases} CH_2.OH \\ | \\ CH.C_6H_5, \text{ ist.} \\ | \\ COOH. \end{cases}$$

Nachdem so die Spaltungsproducte des Atropins ermittelt waren, lag es nahe, den Wiederaufbau der Base aus ihren Bestandtheilen zu versuchen.

Durch die Synthese des Atropins aus Tropin und Tropasäure wurde eine Bestätigung für die Annahme erbracht, dass das Atropin der Tropasäureester des Tropins ist (Ladenburg, s. u.).

Zur Gewinnung des Atropins aus der Belladonna wird der aus dem Kraut ausgepresste Saft zunächst zur Coagulation der Eiweissstoffe auf 80 bis 90° erwärmt und filtrirt, sodann alkalisch gemacht und das Atropin durch Ausschütteln mit Chloroform gewonnen.

(Eine ausführliche Beschreibung der verschiedenen empfohlenen Methoden zur Gewinnung des Atropins siehe Husemann-Hilger, Pflanzenstoffe, 2. Aufl., S. 1182.)

---

[1]) Neue Petersb. med. Wochenschr. 1877. — [2]) A. 208, 29. — [3]) A. 128, 273. — [4]) A. 128, 280; 133, 87; 148, 236. — [5]) A. 131, 43; 138, 230. — [6]) A. 195, 145. — [7]) B. (1879) 12, 947. — [8]) B. (1880) 13, 373 u. 2041; A. 217, 104. — [9]) A. 209, 1 ff. — [10]) B. (1881) 14, 330. — [11]) B. (1881) 14, 235 u. 1352.

Die Menge des in den Belladonnablättern enthaltenen Atropins beträgt nach Dragendorff ca. 0,6 Proc.

Synthese des Atropins (Ladenburg[1]). Reines tropasaures Tropin (aus Tropasäure durch Eindampfen mit einer wässerigen Lösung von Tropin erhalten) wird durch mehrfach wiederholtes Eindampfen mit Salzsäure auf dem Wasserbade in Atropin übergeführt: $C_8H_{15}NO + C_9H_{10}O_3 = C_{17}H_{23}NO_3 + H_2O$.

Ferner bildet sich Atropin beim mehrstündigen Erhitzen des isomeren Hyoscyamins über seinen Schmelzpunkt auf 109 bis 110° [E. Schmidt[2]), Will[3])], sowie beim Versetzen einer alkoholischen Lösung des Hyoscyamins mit einem Tropfen einer alkoholischen Natronlösung bei gewöhnlicher Temperatur (Will[4]).

Farblose, seideglänzende Büschel, Säulen und Nadeln, oder glänzend spiessige Krystalle, Prismen. Schmelzpunkt 115 bis 115,5° (Schmidt). Bei vorsichtigem Erhitzen theilweise sublimirbar, geruchlos, von unangenehm bitterem, lange anhaltendem Geschmack. Wird eine concentrirte alkoholische Atropinlösung mit dem fünf- bis sechsfachen Volumen Wasser versetzt, so fällt es zunächst ölig aus, krystallisirt aber nach einigen Stunden [Mein (a. a. O.), Lüdecke[5])]. Schwach linksdrehend (vgl. E. Schmidt, A. 208, 208, und Will und Bredig, B. (1888) 21, 2795).

Beim Erhitzen mit dem Chromsäuregemisch liefert das Atropin Benzaldehyd und Benzoësäure [Ludwig[6]), Pfeiffer[7])].

Mit Salpetersäure erhitzt, geht das Atropin in Apoatropin, $C_{17}H_{21}NO_2$, über (Pesci[8]). Nach Ladenburg[9]) ist dieser Körper identisch mit dem Atropyltropeïn (siehe dieses).

Barythydrat oder Salzsäure spalten das Atropin zunächst in Tropin und Tropasäure (Lossen[10]):

$$C_{17}H_{23}NO_3 + H_2O = C_9H_{10}O_3 + C_8H_{15}NO.$$

Die Tropasäure, $C_9H_{10}O_3$, geht aber weiter unter Ausscheidung von Wasser in Atropasäure, $C_9H_8O_2$, resp. Isatropasäure über. Alle drei Säuren entstehen neben einander beim Erhitzen des Atropins mit rauchender Salzsäure auf 120 bis 130° (Lossen; Kraut[11]).

Den gleichen Zerfall in Tropin und Tropasäure erleidet das Atropin bei längerer Behandlung mit kalter, rauchender Schwefelsäure. Beim Erhitzen des Atropins mit rauchender Salzsäure auf 180° entsteht Tropidin, $C_8H_{13}N$ (Lossen[12]).

---

[1]) B. (1879) 12, 941; (1880) 13, 104; A. 217, 75. — [2]) Pharm. Zeit. vom 24. Septbr. 1887; Pharm. Rundschau 1887, November; B. (1888) 21, 1829; Arch. d. Pharm. 226, 617. — [3]) B. (1888) 21, 1723. — [4]) Ibid. 1725; vgl. auch Will und Bredig, ibid. 2777. — [5]) A. 208, 204. — [6]) Arch. Pharm. [2] 107, 129 und Jahresb. 1861, 535. — [7]) A. 128, 273. — [8]) Gazz. chim. ital. 11, 538 u. 12, 59, 285, 329; B. (1882) 15, R. 529, 1198; (1883) 16, R. 243. — [9]) A. 217, 102. — [10]) A. 131, 43; 138, 230. — [11]) A. 128, 280; 133, 87; 148, 236. — [12]) A. 148, 240.

Zur Erkennung des Atropins kann ausser seiner physiologischen Wirkung folgende Reaction dienen:

Wird Atropin mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade bis zur Trockne abgedampft und der Rückstand mit einem Tropfen einer Lösung von Kalihydrat in absolutem Alkohol übergossen, so tritt eine violette Färbung ein, die bald in Roth übergeht (Vitali[1]).

Das Atropin ist ein sehr starkes Gift. Es bewirkt bei Application auf das Auge Erweiterung der Pupille, und findet deswegen in Form seines schwefelsauren oder valeriansauren Salzes ausgedehnte Anwendung in der Augenheilkunde. (Vergl. Husemann-Hilger, Pflanzenstoffe, 2. Aufl., S. 1195 ff.)

Die Salze des Atropins sind meist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Aus der Zerlegung des Atropins in Tropin und Tropasäure und dem Wiederaufbau der Base aus diesen Verbindungen ergiebt es sich, dass das Atropin das Tropeïn der Tropasäure ist.

Salzsaures Atropin (Geyger, Hesse). Krystallisirt nicht (Planta). (Syrup.)

$(C_{17}H_{23}NO_3 . HCl)_2PtCl_4$. Monokline Prismen (Lüdecke[2]). Schmelzpunkt 207 bis 208° unter Zersetzung (Schmidt).

$C_{17}H_{23}NO_3 . HCl . AuCl_3$. Krystalle. Schmelzpunkt 135 bis 137° (Ladenburg). Wenig löslich in Wasser (Planta).

$(C_{17}H_{23}NO_3)_2SO_4H_2$ [Planta[3]), Hinterberger[4])]. Nadeln.

$C_{17}H_{23}NO_3 . HJ . J_2$. Braune, diamantglänzende Prismen (Jörgensen[5]).

$C_{17}H_{23}NO_3 . HJ . J_4$. Bläulichgrüne, metallglänzende Nadeln und Blätter (Jörgensen).

Isovaleriansaures Atropin, $C_{17}H_{23}NO_3 . C_5H_{10}O_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Weisse Krystallkrusten. Schmelzpunkt 42°. Erweicht bei 20°. Reagirt schwach alkalisch. Aeusserst leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol und Aether (Callmann[6]).

Dem Atropin isomer sind ferner noch zwei Basen, welche in den gleichen Pflanzen neben jenem sich finden und welche bei der Einwirkung von Alkalien oder Säuren die gleichen oder ähnliche Zersetzungsproducte bilden, das Hyoscyamin und das Hyoscin.

Hyoscyamin, $C_{17}H_{23}NO_3$. Von Geyger und Hesse (1833) zuerst isolirt[7]). Findet sich im Samen und Kraut von *Hyoscyamus niger* und *albus*; ferner im Samen von *Atropa Belladonna* und von *Datura strammonium*, sowie in der *Duboisia myoporoides* (Gerrard[8]) (Hyoscyamin ist identisch mit Duboisin) (Ladenburg[9]).

Nadeln oder tafelförmige Krystalle. Schmelzpunkt 108 bis 109°. Aehnelt dem Atropin sehr. Optisch activ, linksdrehend. Zerfällt beim Erhitzen mit Barythydrat oder mit Salzsäure in Tropin und Tropasäure

---

[1]) Pharm. Journ. and Transact. 1886, 601. — [2]) A. 208, 210. — [3]) A. 74, 245. — [4]) A. 82, 318. — [5]) J. pr. Chem. [2] 3, 329. — [6]) Jahresb. 1858, 376. — [7]) A. 7, 270. — [8]) Journ. chem. Soc. Abstr. 1878, 590. — [9]) B. (1880) 13, 257.

öhn und Reichardt[1]), Ladenburg[2])]. Wandelt sich beim Erzen über seinen Schmelzpunkt auf 109 bis 110° [E. Schmidt[3]), ill[4])], oder beim Versetzen seiner alkoholischen Lösung mit einem ropfen alkoholischen Kalis bei gewöhnlicher Temperatur (Will[5]) quantativ in das isomere Atropin um. Hierdurch erklärt es sich, dass bei er fabrikmässigen Gewinnung des Atropins die Mengenverhältnisse des rhaltenen Atropins und Hyoscyamins oft so wechselnde sind.

$(C_{17}H_{23}O_3N)_2H_2SO_4$. Farblose Nadeln. Schmelzpunkt 206°.
$C_{17}H_{23}O_3N.HCl\,AuCl_3$. Glänzende gelbe Blättchen. Schmelzpunkt 162°.
$(C_{17}H_{23}O_3NHCl)_2PtCl_4$. Rothbraun gefärbte Krystalle. Schmelzpunkt 206°.

Hyoscin, $C_{17}H_{23}NO_3$, findet sich neben Hyoscyamin im Samen on *Hyoscyamus niger* [Buchheim[6]), Ladenburg[7])].

Farbloser Syrup. Zerfällt beim Erhitzen mit Barytwasser in ropasäure und Pseudotropin, $C_8H_{15}N$ (krystallinisch; Siedepunkt 241 is 243°) (Ladenburg).

Das Hyoscyamin und das Hyoscin sind nicht weiter untersucht, es edarf daher noch weiterer Versuche zur Aufklärung der Isomerie des tropins, Hyoscyamins und Hyoscins. Noch weniger untersucht ist ein iertes Alkaloid der Belladonna, das Belladonnin, dessen Zusammenetzung und einheitliche Natur noch nicht einmal festgestellt sind. Giebt nit Alkalien oder Säuren die gleichen Spaltungsproducte wie die anderen asen der Belladonna [Ladenburg und Roth[8]), Merling[9])].

Tropidin, $C_8H_{13}N$ = n-Methyltetrahydroäthylenpyridin,

```
       CH2                            CH2
      /   \                          /   \ H
  HC /     \ CH2                HC /     \C——CH2
    ||      |           oder:     ||      |    |
  HC \     / CH.CH:CH2          HC \     / CH.CH2
      \   /                          \   /
      N.CH3                          N.CH3
```

Entsteht beim Erhitzen von Atropin oder von Tropin, $C_8H_{15}NO$, it rauchender Salzsäure und Eisessig auf 180° (Ladenburg[10]); oder eim Behandeln von Tropin mit verdünnter Schwefelsäure bei 230° Ladenburg[11]); oder durch Zerlegung des Tropins mittelst concenirter Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisessig unter Wasserabspaltung adenburg[12]).

Flüssigkeit von betäubendem, coniinähnlichem Geruch. Siedepunkt 32°. In heissem Wasser weniger löslich als in kaltem (Ladenburg[13]). ertiäre Base.

Das salzsaure und bromwasserstoffsaure Tropidin bilden eine hygrocopische Krystallmasse.

---

[1]) A. 157, 98. — [2]) B. (1880) 13, 109, 254, 607; A. 206, 286. — Pharm. Ztg. vom 24. Sept. 1887; Pharm. Rundschau, Nov. 1887; B. (1888) , 1829. — [4]) Ibid. 1717. — [5]) Ibid. 1725. — [6]) Arch. exp. Path. 1876, 472. — B. (1880) 13, 910 u. 1549; (1881) 14, 1870; (1884) 17, 151; A. 206, 299. — B. (1884) 17, 152. — [9]) Ibid. 381. — [10]) B. (1879) 12, 944. — [11]) B. (1880) , 252. — [12]) A. 217, 117. — [13]) B. (1881) 14, 2405.

Das bromwasserstoffsaure Tropidin wird beim Erhitzen mit Brom auf 165° in Aethylenbromid, Methyldibrompyridin und **β-β'**-Dibrompyridin zerlegt (Ladenburg[1]).

Hieraus kann man schliessen, dass in dem Tropidin ein Aethylenrest und eine Methylgruppe mit dem Pyridinkern verbunden ist. Unentschieden bleibt vorläufig nur, ob der Aethylenrest mit nur einem Kohlenstoffatom des Pyridinkernes (Formel 1) oder mit zwei Kohlenstoffatomen (Formel 2) in Verbindung ist (vergl. Merling, A. **216**, 355).

Salze (Ladenburg[2]):

$(C_8H_{13}N.HCl)_2PtCl_4$. Gelbrothe, monokline oder rhombische Säulen.

$C_8H_{13}N.HCl.AuCl_3$. Schwer lösliche Krystalle.

$C_8H_{13}N.C_6H_2(NO_2)_3(OH)$. Gelbe, glänzende Nadeln.

$C_8H_{13}N.HJ_3$. Braune Prismen. Schmelzpunkt 92 bis 93°.

Methyltropidinjodid, $C_8H_{13}N.CH_3J$ (Ladenburg[3]). Würfelähnliche Krystalle. Giebt mit Kalinatron erhitzt Dimethylamin und Tropilen, $C_7H_{10}O$.

Methyltropidin, $C_9H_{15}N$. Das aus dem Methyltropidinjodid durch Silberoxyd frei gemachte Methyltropidinhydroxyd spaltet beim Erhitzen Wasser ab und geht in Methyltropidin über (Roth[4]).

Syrupdickes, farbloses Oel. Nicht unzersetzt destillirbar. Siedet im Vacuum von 120° ab und zersetzt sich bei 200°.

$(C_9H_{15}N.HCl)_2PtCl_4$. Krystalle. Schmelzpunkt 120°.

$C_9H_{15}NHBr$. Farblose, glänzende Krystalle.

$C_9H_{15}N.HJ$. Zerfällt beim Erhitzen mit Aetzkali in Tropilen, $C_7H_{10}O$, und Dimethylamin.

Aethyltropidinjodid, $C_8H_{13}N.C_2H_5.J$. Farblose, schwach krystallinische Masse (Ladenburg[5]).

$C_8H_{13}N.C_2H_5Cl.AuCl_3$. Feine gelbe Nadeln.

Im Anschlusse an die aufgeführten Tropinderivate seien noch folgende Verbindungen erwähnt, welche gleichfalls in naher Beziehung zum Tropin stehen, deren Zusammensetzung aber noch nicht aufgeklärt ist:

Tropinjodür, $C_8H_{15}NJ_2$. Wird dargestellt durch Erhitzen von Tropin mit rauchender, bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor auf 140°:

$$C_8H_{15}NO + 2HJ = H_2O + C_8H_{15}NJ_2$$

(Ladenburg[6]).

Glänzende Prismen, in Wasser löslich. Schmelzpunkt 115°.

$(C_8H_{15}NJCl)_2PtCl_4$. Granatrothe Krystalle (Ladenburg).

Wird eine wässerige Lösung von Tropinjodür (1 Mol.) mit Silberoxyd (2 Mol.) geschüttelt, so wird eine klare Lösung erhalten. Bei der Destillation derselben entsteht eine bei 238° siedende, nicht erstarrende ölige Base, das sog. Meta-Tropin (Ladenburg[7]). Reducirt bildet das Tropinjodür Hydrotropidin (s. S. 167).

---

[1]) B. (1882) **15**, 1029 u. 1141; A. **217**, 147. — [2]) A. **217**, 117. — [3]) B. (1881) **14**, 2130; A. **217**, 135. — [4]) B. (1884) **17**, 158. — [5]) B. (1879) **12**, 946 u. A. **217**, 122. — [6]) B. (1881) **14**, 227; A. **217**, 123; B. (1883) **16**, 1408. — [7]) A. **217**, 126.

Tropigenin, $C_7H_{12}O.NH$. Entsteht bei der gemässigten Oxydation des Tropins in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat (Merling[1]).

Farblose harte Nadeln. Sublimirt unzersetzt im Vacuum bei 100°. Schmelzpunkt 161°. In Wasser und Weingeist löslich. Zieht mit Begierde an der Luft Kohlensäure an. Secundäre Base. Bildet mit Methyljodid jodwasserstoffsaures Tropin, $C_8H_{15}ON.HJ$, und Methyltropinjodid, $C_8H_{15}ON.CH_3J$ (Merling).

$(C_7H_{13}ON.HCl)_2PtCl_4$. Dunkelorangefarbene Tafeln.
$C_7H_{13}.ON.HCl.AuCl_3$. Goldgelbe Blättchen oder Körner.
$(C_7H_{13}ON)_2CO_3$. Krystallinischer Niederschlag.

Tropinsäure, $C_6H_{11}N(CO_2H)_2$. Bildet sich bei der Oxydation von Tropin mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure oder Chromsäure (Merling[2]).

Farblose Nadeln. In Wasser leicht löslich. Schmelzpunkt 220°. Verbindet sich sowohl mit Basen wie mit Säuren.

Die Constitution der Tropinsäure ist nicht aufgeklärt.

$(C_8H_{13}NO_4)(HCl)_2PtCl_4$. Orangerothe Krystalle (Merling[3]).

5) Coniceïne, $C_8H_{15}N$. Wertheim beobachtete zuerst, dass das Conydrin, $C_8H_{17}NO$ (s. dieses), beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid 1 Mol. Wasser verliert und in eine Base übergeführt wird, welche derselbe für Coniin hielt[4]). Von A. W. Hofmann wurde aber später nachgewiesen, dass bei dieser Reaction kein Coniin entsteht, sondern ein Gemisch isomerer Basen von der Zusammensetzung $C_8H_{15}N$, welche derselbe als Coniceïne[5]) bezeichnete. Die gleiche Umwandlung erleidet das Conydrin auch beim Erhitzen mit Salzsäure, und es lassen sich aus dem Reactionsproducte zwei Basen, das α- und das β-Coniceïn, isoliren (A. W. Hofmann[5]). Eine dritte isomere Base, das γ-Coniceïn, wird neben dem α-Coniceïn erhalten, wenn man Coniin mit Brom und Natronlauge behandelt[6]). Endlich entstehen α- und γ-Coniceïn beim Erhitzen des Jodconiins, $C_8H_{15}JNH$, für sich oder mit Natronlauge. Die Zusammensetzung der Coniceïne ist noch nicht aufgeklärt.

α-Coniceïn, $C_8H_{15}N$. Die Trennung des α- und β-Coniceïns von einander geschieht durch Ueberführung der Basen in die Pikrate oder in die Quecksilberchloriddoppelsalze. Die betreffende Verbindung der α-Base scheidet sich in beiden Fällen zuerst aus.

Farblose, coniinähnlich riechende, stark basische Flüssigkeit. Siedepunkt 158°. Erstarrt bei — 35° krystallinisch und verflüssigt sich bei — 16° wieder. Wird durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor in Coniin zurück verwandelt. Tertiäre Base. Heftiges Gift.

---

[1]) B. (1882) 15, 289; A. 216, 340. — [2]) B. (1882) 15, 292; A. 216, 348. — [3]) A. 216, 351. — [4]) A. 127, 75. — [5]) B. (1885) 18, 5. — [6]) B. (1883) 16, 558 u. 590; (1885) 18, 109.

$C_8H_{15}N . HCl$. Sechsseitige Tafeln.
$(C_8H_{15}N . HCl)_2 . PtCl_4$. Gelbe rhombische Säulen.
$C_8H_{15}N . HCl AuCl_3$. Gelbe Nadeln.
$C_8H_{15}N . C_6H_2(NO_2)_3(OH)$. Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 225°.
$C_8H_{15}N . CH_3J$. Krystalle.
$(C_8H_{15}NCH_3Cl)_2PtCl_4$. Hellgelbes Pulver.

β-Coniceïn, $C_8H_{15}N$. Wird auch erhalten beim Erhitzen des Conydrins mit Jodwasserstoffsäure. Nadelförmige Krystalle. Schmelzpunkt 41°. Siedepunkt 167 bis 169°. Coniinähnlich riechend. Stark alkalisch. Secundäre Base.

$C_8H_{15}N . HCl$. Farblose Prismen.
$C_8H_{15}NHCl . AuCl_3$. Tafelförmige Krystalle.
$(C_8H_{14}NCH_3 . CH_3Cl)_2PtCl_4$. Prismen.
$C_8H_{14}NCH_3 . CH_3Cl . AuCl_3$.

γ-Coniceïn, $C_8H_{15}N$. Bei der Einwirkung von Brom in alkalischer Lösung auf Coniin entsteht ein sehr unbeständiges Bromderivat des Coniins, das durch Säuren in *α*-Coniceïn, durch Alkalien aber in *γ*-Coniceïn umgewandelt wird. (Daneben entsteht Tribromoxyconiin.)

Farblose Flüssigkeit. Siedepunkt 173°. Erstarrt nicht bei niederer Temperatur. Secundäre Base. Bildet zerfliessliche Salze. Starkes Gift.

$(C_8H_{15}NHCl)_2 . PtCl_4$. Tafelförmige Krystalle.
$C_8H_{15}NHCl . AuCl_3$.
$2(C_8H_{15}N . HCl) + SnCl_4$. Krystalle.

Giebt bei der Einwirkung von Jodmethyl und Natriumhydroxyd das Methylammoniumsalz eines dimethylirten Oxyconiins, $C_8H_{15}(CH_3)_2NOCH_3Cl$.

$[C_8H_{15}(CH_3)_2NOCH_3Cl]_2PtCl_4$. Sechsseitige Tafeln.
$C_8H_{15}(CH_3)_2NOCH_3Cl . AuCl_3$.

Die freie Base $C_8H_{15}(CH_3)_2NOCH_3 . OH$ spaltet beim Erhitzen Methylalkohol ab und bildet Dimethyloxyconiin, $C_8H_{15}(CH_3)_2NO$.

Oxyconiceïn, $C_8H_{15}NO$. Durch Reduction des Dibromoxyconiceïns, $C_8H_{13}Br_2NO$, erhalten (A. W. Hofmann [1]). Geht beim Erhitzen für sich oder mit alkoholischem Kali in Coniceïdin, $C_{16}H_{26}N_2$ (s. d.), über.

Farblose Flüssigkeit. Siedepunkt 210 bis 220°.

$C_8H_{15}NO . HCl$. Nadeln. — $C_8H_{15}NOHCl . AuCl_3$. Nadeln.

Dibromoxyconiceïn, $C_8H_{13}Br_2NO$. Entsteht durch freiwillige Umwandlung des Tribromoxyconiins oder beim Behandeln desselben mit Natronlauge (A. W. Hofmann [2]). — Oel. Geht durch Reduction in Oxyconiceïn über.

$(C_8H_{13}Br_2NO . HCl)_2PtCl_4$.

6) Isopropylpiperideïn, $C_8H_{15}N$. Wird bei der Einwirkung von Brom und Natriumhydroxyd auf Isopropylpiperidin, $C_5H_{10}NC_3H_7$, erhalten (Ladenburg [3]).

---

[1]) B. (1885) 18, 125. — [2]) B. (1885) 18, 124. — [3]) B. (1887) 20, 1646.

Unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedepunkt 163 bis 165°. Secundäre Base.

$(C_8H_{15}NHCl)_2PtCl_4$. Grosse Tafeln. Schmelzpunkt 189°.

7) Paraconiin, $C_8H_{15}N$. Entsteht beim Erhitzen von Butyraldehyd mit Ammoniak (Schiff[1]): $2\,C_4H_8O + NH_3 = C_8H_{15}N + 2\,H_2O$. Ferner beim Erhitzen von Butylidenchlorid, $CH_3.CH_2.CH_2.CHCl_2$, mit alkoholischem Ammoniak auf 180° (Michael und Gundelach[2]).

Bernsteingelbe Flüssigkeit von betäubendem Coniingeruch. Tertiäre Base. Siedepunkt 168 bis 170°.

Die Salze des Paraconiins krystallisiren schwer.

$(C_8H_{15}N.HCl)_2PtCl_4$. Pomeranzengelbe Krystalle. Löslich in viel Wasser, die wässerige Lösung wird schon bei 50° zersetzt. Unlöslich in Aetheralkohol (Schiff).

Methylparaconiin. Entsteht beim Erhitzen von Butylidenchlorid mit alkoholischer Methylaminlösung auf 180° (Michael und Gundelach[2]).

8) Ein isomeres Paraconiin, $C_8H_{15}N$, entsteht durch Erhitzen des Isobutylaldehyds mit Ammoniak (Lipp[3]).

Flüssigkeit. Siedepunkt 146°.

9) Vinyldiacetonin, $C_8H_{15}N$ (Tetrahydrocollidin oder Tetrahydrotrimethylpyridin). Entsteht beim Erwärmen von Vinyldiacetonalkamin, $C_8H_{17}NO$ (s. d.), mit concentrirter Schwefelsäure (E. Fischer[4]).

Betäubend nach Coniin riechende, ölige Flüssigkeit. Siedepunkt 137°. Mit Jodwasserstoffsäure vereinigt sich das Vinyldiacetonin zu Jodtrimethylpiperidin, $C_8H_{16}NJ$.

$C_8H_{15}N.HJ$. Feine Nadeln.
$C_8H_{15}N.HBr$. Rhombische Pyramiden.

3. Tetrahydroderivate der höheren homologen Pyridinbasen.

1) Acetoninbasen. Dieselben entstehen aus den Acetonalkinen (s. d.) beim Behandeln mit wasserentziehenden Mitteln.

Triacetonin. Tetramethyltetrahydropyridin,

$$C_9H_{17}N = C_5H_5N(CH_3)_4 = \begin{array}{c} H \\ C \\ H_2C \diagup \;\; \diagdown\!\!\diagdown CH \\ | \qquad\quad | \\ (CH_3)_2C \diagdown \;\; \diagup C(CH_3)_2 \\ N \\ H \end{array}$$

[1]) A. 157, 352 u. 166, 88. — [2]) Am. chem. Journ. 2, 172; B. (1881) 14, 2105. — [3]) A. 205, 7; vgl. auch Schiff, B. (1881) 14, 2562. — [4]) B. (1884) 17, 1795.

Wird erhalten beim Behandeln des **Triacetonalkamins**, $C_9H_{19}NO$ (aus Triacetonamin, $C_9H_{17}NO$, s. d.), mit wasserentziehenden Mitteln (E. Fischer[1]).

Leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit von coniinähnlichem Geruch. Siedepunkt 146 bis 147°. Secundäre Base.

Das Triacetonin ist giftig. Verbindet sich mit Wasser leicht zu einem, in langen, weissen Nadeln krystallisirenden, wenig beständigen Hydrat. Giebt mit Jodwasserstoff Monojodtetramethylpiperidin, $C_9H_{18}NJ$.

$C_9H_{17}N . HBr$. Feine, weisse Prismen.
$C_9H_{17}N . HClAuCl_3$. Goldgelbe Nadeln.

Nitrosotriacetonin, $C_9H_{16}N . NO$. Entsteht bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf die schwefelsaure Lösung von Triacetonin (E. Fischer[2]).

Schwach gelblich gefärbte Tafeln von intensivem Camphergeruch; in Wasser fast unlöslich.

Methyltriacetonin, $C_{10}H_{19}N$. Entsteht beim Erwärmen von Triacetonin mit Jodmethyl, oder beim Erwärmen von Methyltriacetonalkamin, $C_9H_{18}NO . CH_3$, mit Schwefelsäure auf 100° (E. Fischer[3]).

Farbloses, betäubend riechendes Oel. Tertiäre Base.

Benzaldiacetonin, $C_{13}H_{17}N$ (Tetrahydrophenyldimethylpyridin). Bildet sich beim Erhitzen des Benzaldiacetonalkamins, $C_{13}H_{19}NO$, oder des Hydrochlorates, $C_{13}H_{19}NO . HCl$, mit concentrirter Schwefelsäure (E. Fischer[4]).

Farblose Flüssigkeit; unzersetzt destillirbar.

$C_{13}H_{17}N . HBr$. Farblose Nadeln oder Tafeln. — $C_{13}H_{17}N . HJ$. Nadeln.

Pseudotriacetonin, $C_9H_{17}N$ oder $(C_8H_{14}N)_x$ (?). Entsteht beim Erhitzen des Pseudotriacetonalkamins, $C_8H_{16}NO$, mit dem dreifachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade (E. Fischer[5]).

In Aether leicht löslicher und mit Wasserdämpfen flüchtiger Körper. Schmelzpunkt 128°. Die Verbindung liefert ein schwer lösliches Bromund Jodhydrat.

2) **Ecgonin und Derivate.** Zu den Tetrahydroderivaten der höheren homologen Pyridinbasen gehören auch das Ecgonin und seine Abkömmlinge, von welchen letzteren das Cocaïn, das Alkaloid der Cocablätter, in physiologischer Hinsicht eine besondere Bedeutung besitzt.

Ecgonin[6], $C_9H_{15}NO_3 + H_2O$ [n-Methyltetrahydropyridyl-β-oxypropionsäure $= C_5H_4N . (CH_3)H_3 . CH . OH . CH_2COOH$]. Entsteht beim Erhitzen des Cocaïns, $C_{17}H_{21}NO_4$, mit Salzsäure neben Benzoësäure und Methylalkohol:

$$C_{17}H_{21}NO_4 + 2H_2O = C_9H_{15}NO_3 + C_6H_5COOH + CH_3OH$$

---

[1]) B. (1883) **16**, 649 u. 1604; (1884) **17**, 1789. — [2]) B. (1884) **17**, 1790. — [3]) Ibid. 1791. — [4]) Ibid. 1797. — [5]) B. (1884) **17**, 1792. — [6]) Von Egyoroff. Sprössling.

(Lossen [1]). Bildet sich ferner auch beim Erhitzen des Benzoylecgonins mit Salzsäure oder Alkalien.

Glasglänzende Prismen. Schmelzpunkt 198°. Wird beim Erhitzen mit Benzoësäureanhydrid und Jodmethyl in kleiner Menge in Cocaïn übergeführt (Merck [2]). Wandelt sich beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid oder mit Phosphoroxychlorid in Anhydroecgonin um (s. d.). Giebt mit Barythydrat erhitzt Methylamin (Merck [3]). Wird durch Salpetersäure wie das Anhydroecgonin (s. u.) zu Bernsteinsäure oxydirt (Einhorn).

Benzoylecgonin, $C_5H_4N(CH_3)H_3CH.(OCOC_6H_5)CH_2COOH + 4H_2O$. Wird bei der Gewinnung des Cocaïns als Nebenproduct gewonnen [Merck [4]), Skraup [5])].

Farblose, flache Säulen oder Prismen. Schmelzpunkt 188 bis 189° (192°). Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure oder Alkalien in Benzoësäure und Ecgonin. Wird beim Erwärmen mit Natriummethylat und Jodmethyl oder mit Jodmethyl allein in Cocaïn übergeführt (s. d.) [Merck [6]), Skraup].

Cocaïn, $C_{17}H_{21}NO_4$. Benzoylecgoninmethylester $= C_5H_4N(CH_3)H_3.CH.(OCOC_6H_5)CH_2COOCH_3$. Findet sich in den Cocablättern (von *Erythroxylon Cóca*). Daraus 1860 von Niemann [7]) isolirt. Die Formel des Cocaïns, $C_{17}H_{21}NO_4$, wurde zuerst von Lossen [8]) festgestellt.

Synthetisch aus dem Ecgonin durch Erhitzen mit Benzoësäureanhydrid und Jodmethyl oder aus dem Benzoylecgonin durch Erhitzen mit Jodmethyl allein oder bei Gegenwart von Natriummethylat zu erhalten (Merck, Skraup; siehe beim Ecgonin und beim Benzoylecgonin).

Farblose Prismen. Schmelzpunkt 98°. Schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Säuren. Stark basisch. Besitzt bitteren Geschmack und wirkt betäubend auf die Zungennerven. Spaltet sich beim Erhitzen mit Salzsäure in Benzoësäure und Ecgonin. Wird theilweise schon beim Erhitzen mit Wasser in Benzoylecgonin und Methylalkohol zerlegt (Paul [9]). Optisch activ; linksdrehend [vergl. Antrick, B. (1887) **20**, 310].

$C_{17}H_{21}NO_4.HCl$. Zarte, lange Krystalle.

Cocaïn findet wegen seiner energischen, betäubenden und lähmenden Wirkung auf die Nerven als local anästhesirendes Mittel vielfach Anwendung.

Cocäthylin, $C_5H_4N(CH_3)H_3.CH(OCOC_6H_5)CH_2COOC_2H_5$. Bildet sich beim Erhitzen von Benzoylecgonin mit Jodäthyl in alkoholischer Lösung (Merck [10]). Ferner beim Einleiten von Salzsäuregas in

---

[1]) A. **133**, 351. — [2]) B. (1885) **18**, 2953. — [3]) B. (1886) **19**, 3002; vergl. auch Calmels u. Gossin, C. R. **100**, 1143, sowie Gintl und Storch, M. **8**, 78. — [4]) B. (1885) **18**, 1594. — [5]) M. **6**, 556. — [6]) B. (1885) **18**, 2264. — [7]) A. **114**, 213 und Viertelj. prakt. Pharm. **9**, 489. — [8]) A. **133**, 351; vergl. auch A. **121**, 374. — [9]) Pharm. Journ. **3**, 325. — [10]) B. (1885) **18**, 2954.

die äthylalkoholische Lösung des Benzoylecgonins (Einhorn [1]). Analog können auch die höheren Homologen des Cocaïns erhalten werden.

Glasglänzende Prismen. Schmelzpunkt 108 bis 109°. Wirkt wie das Cocaïn anästhesirend.

$(C_{18}H_{23}NO_4HCl)_2PtCl_4$.

Monobromäthylbenzoylecgonin, $C_{16}H_{18}C_2H_4BrNO_4$. Aus Benzoylecgonin und Aethylenbromid (Novy [2]).

Propylbenzoylecgonin, $C_{16}H_{16}(C_3H_7)NO_4$. Krystallinisch. Schmelzpunkt 78 bis 79,5°. Stark anästhesirend wirkend [Merck [3]), Novy].

Isopropylbenzoylecgonin. Prismen. Schmelzpunkt 61 bis 62° (Novy).

Anhydroecgonin, $C_5H_4N(CH_3)H_3CH:CH.COOH$. Ecgonin spaltet beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid oder mit Phosphoroxychlorid Wasser ab und geht in Anhydroecgonin über [Merck [4]), Einhorn [5])]. Dasselbe wird aus dem durch Wasser zerlegten Reactionsgemisch als Perjodid mittelst einer Lösung von Jod in Jodwasserstoffsäure ausgeschieden und dieses durch Wasser und Silberoxyd zerlegt (Einhorn).

Farblose Krystalle. Schmelzpunkt 235°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird durch Kaliumpermanganat zu Bernsteinsäure oxydirt (Einhorn [6]). Vereinigt sich leicht mit Brom und bildet in salzsaurer Lösung das salzsaure Anhydroecgonindibromid (s. u.); beim Behandeln einer Anhydroecgoninlösung mit Bromwasserstoffsäure und Brom entsteht ein Perbromid, $C_9H_{13}NO_2HBr.Br_2$. Schmelzpunkt 154 bis 155°

Das Perjodid des Anhydroecgonins, $C_9H_{13}NO_2HJ.J_2$, wird analog erhalten. Braune violette Blättchen. Schmelzpunkt 183 bis 186°.

$C_9H_{13}NO_2.HCl$. Farblose Nadeln. Schmelzpunkt 240 bis 241°.
$(C_9H_{13}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbrothe Prismen. Schmelzpunkt 223°.
$C_9H_{13}NO_2HCl.AuCl_3$. Schwefelgelbe Krystalle.

Anhydroecgoninäthylester, $C_5H_4N(CH_3)H_3CH:CH.COOC_2H_5$. Das salzsaure Salz des Esters schmilzt bei 243 bis 244°. Farblose Nadeln (Einhorn [7]).

$(C_9H_{12}NO_2.C_2H_5.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Prismen. Schmelzpunkt 211°.

Salzsaures Anhydroecgonindibromid, $C_5H_4N(CH_3)H_3.CHBr-CHBrCOOH.HCl$. Entsteht beim Erhitzen des salzsauren Anhydroecgonins mit Brom (Einhorn [8]).

Prismen. Schmelzpunkt 183 bis 184°. Spaltet beim Erhitzen mit Sodalösung Kohlensäure ab und bildet eine ähnlich wie Styrol riechende Verbindung.

Es kann dies im Zusammenhange mit der Säurenatur des Anhydroecgonins und dem Ergebnisse der Analyse als ein Beweis dafür angesehen werden, dass ein Acrylsäurerest in dem Anhydroecgonin enthalten

---

[1]) B. (1888) 21, 48. — [2]) Pharm. Journ. Trans. [3] 18, 233 u. B. (1887) 20, R. 726. — [3]) Inaug.-Diss., Kiel 1886. — [4]) B. (1886) 19, 3002. — [5]) B. (1887) 20, 1221. — [6]) B. (1888) 21, 49. — [7]) B. (1887) 20, 1225. — [8]) Ibid. 1226.

ist. Da nun weiter das Ecgonin beim Erhitzen mit Barythydrat Methylamin abspaltet (s. o.), so ergiebt sich, dass eine Methylgruppe mit dem Stickstoff des Pyridinkernes sowohl in dem Ecgonin wie auch in dem Anhydroecgonin verbunden sein muss; und daraus folgt dann, dass das Anhydroecgonin eine am Stickstoff methylirte Tetrahydropyridylacrylsäure, $C_5H_7N(CH_3).CH:CH.COOH$, ist (Einhorn).

Hieraus folgen dann die weiteren Formeln des Ecgonins, Cocaïns u. s. w. In welcher Stellung zu dem Stickstoff des Pyridinkernes die Seitenkette steht, ist noch nicht festgestellt. Nach Einhorn[1]) kann aber nur die α- oder β-Stellung hier in Frage kommen, da sonst die Bildung der Bernsteinsäure bei der Oxydation des Ecgonins und des Anhydroecgonins nicht zu erklären sei.

3. Hexahydroderivate des Pyridins.

(Piperidinbasen.)

Die Piperidinbasen entstehen aus dem Pyridin und seinen Homologen durch Aufnahme von sechs Wasserstoffatomen. Sie werden am besten erhalten durch Behandeln der alkoholischen Lösungen der Pyridinverbindungen mit metallischem Natrium [Wischnegradsky[2]), Ladenburg[3])]. Die Basen der Piperidinreihe sind secundäre Basen. Es finden sich verschiedene hierher gehörige Verbindungen in der Natur.

1) Piperidin, $C_5H_{11}N$ =

```
        CH2
       /  \
   H2C     CH2
     |      |
   H2C     CH2
       \  /
        NH
```

, Hexahydropyridin. Das Auftreten einer flüchtigen Base beim Erhitzen des Piperins mit Natronkalk wurde zuerst von Wertheim und Rochleder beobachtet[4]), welche diese Base anfangs für Anilin, später für Picolin hielten. Dieselbe Base erhielten Anderson[5]) und Cahours[6]) unabhängig von einander im Jahre 1852 und erkannten ihre Eigenthümlichkeit. Von Cahours wurde diese Base Piperidin benannt. Durch die späteren Untersuchungen von Wertheim[7]), A. W. Hofmann, W. Königs und Ladenburg (s. u.) wurden die chemischen Eigenschaften des Piperidins und seine Beziehungen zum Pyridin aufgeklärt.

Das Piperin, $C_{17}H_{19}NO_3$, wird beim Erhitzen mit Alkalien (alkoholisches Kali oder Natronkalk) in piperinsaures Alkali und Piperidin zerlegt:

$$C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O = C_{12}H_{10}O_4 + C_5H_{11}N.$$

Die letztere Base wird durch Destillation gewonnen (Cahours[6]).

[1]) B. (1888) **21**, 49. — [2]) B. (1880) **13**, 2401. — [3]) B. (1884) **17**, 156. — [4]) A. **54**, 255 u. **70**, 58. — [5]) A. **75**, 82 u. **84**, 345. — [6]) Ann. chim. phys. [3] **38**, 76 u. A. **84**, 342. — [7]) A. **100**, 243 u. a.

Synthetisch kann das Piperidin erhalten werden durch Reduction des Pyridins mittelst Zinn und Salzsäure (W. Königs[1]), oder besser durch Behandeln der alkoholischen Lösung mit metallischem Natrium [Ladenburg[2]), Ladenburg und Roth[3])], sowie anscheinend durch Reduction der Pyridinsulfosäure mit Zinn und Salzsäure in kleiner Menge (Fischer und Riemerschmid[4]); ferner aus dem Trimethylencyanür, $CH_2CN.CH_2.CH_2CN$, gleichfalls durch Reduction der alkoholischen Lösung mit Natrium (Ladenburg[5]). Bei dieser letzteren Reaction entsteht zunächst aus dem Trimethylencyanür Pentamethylendiamin:

$$CH_2\begin{cases}CH_2.CN\\CH_2.CN\end{cases} + 4H_2 = CH_2\begin{cases}CH_2-CH_2.NH_2\\CH_2-CH_2.NH_2\end{cases}$$

und dieses geht unter Abspaltung von Ammoniak, indem gleichzeitig der Ring sich schliesst, in Piperidin über:

$$CH_2\begin{cases}CH_2-CH_2NH|H\\CH_2-CH_2|NH_2\end{cases} = CH_2\begin{cases}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{cases}NH + NH_3.$$

Ebenso kann Piperidin (das salzsaure Salz) auch durch Destillation von salzsaurem Pentamethylendiamin erhalten werden (Ladenburg[6]). Diese Synthesen des Piperidins sind ein Beweis für die Richtigkeit der Auffassung dieser Base als eines Hexahydropyridins. Endlich entsteht Piperidin auch in kleiner Menge bei der Destillation des Glutarimids, $C_5H_7NO_2$, mit Zinkstaub (Bernheimer[7]).

Die Darstellung des Piperidins geschieht am besten nach der Methode von Ladenburg durch Reduction des Pyridins (vergl. A. **247**, 51). Farblose, gleichzeitig nach Pfeffer und nach Ammoniak riechende Flüssigkeit. Siedepunkt 105 bis 107°. Spec. Gew. = 0,8812. In allen Verhältnissen in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol löslich. Starke, secundäre Base; fällt in wässeriger Lösung die Metallsalze wie Ammoniak aus. Bildet mit salpetriger Säure Nitrosopiperidin und verbindet sich mit Alkyljodüren, sowie mit Säureradicalen. Vereinigt sich in Benzol gelöst mit Piperinsäurechlorid zu Piperin, $C_{17}H_{19}NO_3$.

Beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 300° verwandelt sich das Piperidin in Pyridin (W. Königs[8]); ebenso beim Erhitzen mit Nitrobenzol (Lellmann und Geller, B. (1888) **21**, 1921). Mit Brom liefert das salzsaure Piperidin ein wenig beständiges Additionsproduct; beim Erhitzen mit Brom und Wasser auf 200 bis 220° entstehen Bromoform und Dibromoxypyridin, $C_5H_2Br_2(OH)N$ (A. W. Hofmann[9]). Wird Acetylpiperidin mit Brom gelinde erwärmt, so bilden sich Pyridin und

[1]) B. (1881) **14**, 1856. — [2]) B. (1884) **17**, 156 u. 388; A. **247**, 51. — [3]) Ibid. 513. — [4]) B. (1883) **16**, 1184. — [5]) B. (1885) **18**, 2958 u. (1886) **19**, 680; A. **247**, 52. — [6]) B. (1885) **18**, 3100. — [7]) Gazz. chim. ital. **12**, 281 u. B. (1883) **16**, R. 1683. — [8]) B. (1879) **12**, 2341. — [9]) B. (1879) **12**, 985.

Dibrompyridin neben einander (A. W. Hofmann[1]). Beim Erhitzen des salzsauren Salzes mit Brom allein bildet sich Dibrompyridin, $C_5H_3NBr_2$ (Schotten[2]). Durch Chlorkalk wird Piperidin in Piperylenchlorstickstoff, $C_5H_{10}NCl$ (farbloses Oel, Siedepunkt 52° bei 25 mm Druck), umgewandelt (Lellmann und Geller, a. a. O.).

$C_5H_{11}N.HCl$. Nadeln oder Säulen. Schmelzpunkt 237°.

$(C_5H_{11}N.HCl)_2PtCl_4$. Lange, orangefarbene Nadeln (W. Königs[3]). Schmelzpunkt 198 bis 200° (Wallach und Lehmann[4]); 195 bis 196° (Ladenburg). Aus salzsäurehaltigem Alkohol mit 1 Mol. C_2H_6O krystallisirend (Schmelzpunkt 191°) (Wallach und Lehmann[4]). — $(C_5H_{11}N)_2PtCl_2$ (Williams[5]). Gelbes Pulver. — $C_5H_{11}N.HCl.AuCl_3$. Schmelzpunkt 204 bis 206°. — $C_5H_{11}N.HJ$. Lange Nadeln. — $3\ C_5H_{11}N.HJ + 2\ BiJ_3$. Zinnoberrothe, metallglänzende Blättchen (Kraut[6]). — $C_5H_{11}N.HNO_3$. Kleine Nadeln. — $(C_5H_{11}N)_2.C_2H_2O_4$. Feine Nadeln. — Piperinsaures Piperidin, $C_5H_{11}N.C_{12}H_{10}O_4$. Blättchen (Schmelzpunkt 120°) (v. Babo und Keller[7]).

Nitrosopiperidin, $C_5H_{10}N.NO$. Entsteht beim Einleiten von salpetriger Säure in abgekühltes Piperidin (Wertheim[8]); ferner bei der Einwirkung von Kaliumnitrit auf schwefelsaures Piperidin (Schotten[9]).

Blassweingelbe Flüssigkeit. Siedepunkt 218° (Schotten), 214 bis 217° (Ladenburg und Roth[10]). Löslich in Wasser. Mit Zink und Salzsäure behandelt, spaltet es Ammoniak ab und regenerirt Piperidin. Auch beim Erhitzen im Salzsäurestrom auf 100° wird Piperidin zurückgebildet. Bei der Reduction mit Natriumamalgam werden Piperylhydrazin, Piperidin und wenig des Tetrazons, $C_{10}H_{20}N_4$, gebildet.

Hydrazin- und Tetrazonverbindungen des Piperidins.

Piperylhydrazin, $C_5H_{10}N.NH_2$. Bei der Reduction von Nitrosopiperidin mit Zinkstaub und Essigsäure entstehend (Knorr[11]).

Flüssigkeit. Siedepunkt 145°. Von Fehling'scher Lösung wird es erst in der Wärme oxydirt. Durch Quecksilberoxyd wird das Hydrazin schon in der Kälte in das Tetrazon verwandelt.

$C_5H_{10}N.NH_2.HCl$. Nadeln. Schmelzpunkt 162°. Leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol.

Methylpiperylazoniumhydroxyd, $C_5H_{10}N.NH_2.CH_3OH$ (Knorr).

Benzoylpiperylhydrazin, $C_5H_{10}N.NHCOC_6H_5$. Aus Piperylhydrazin und Benzoylchlorid (Knorr). Glänzende Schuppen. Schmelzpunkt 195°.

Benzylidenpiperylhydrazin, $C_5H_{10}N.N:CH.C_6H_5$. Durch Vereinigung von Piperylhydrazin und Bittermandelöl erhalten (Knorr[12]).

---

[1]) B. (1883) 16, 586 ff. — [2]) B. (1882) 15, 427. — [3]) B. (1881) 14, 1857. — [4]) A. 237, 236 u. B. (1887) 20, R. 105. — [5]) Jahresb. 1858, 357. — [6]) A. 210, 319. — [7]) Jahresb. 1857, 414. — [8]) A. 127, 75. — [9]) B. (1882) 15, 425. — [10]) B. (1884) 17, 513. — [11]) B. (1882) 15, 859. — [12]) A. 221, 303.

Dipiperyltetrazon, $C_5H_{10}.N.N:N.N.C_5H_{10}$. Neben Piperylhydrazin bei der Reduction von Nitrosopiperidin mit Zinkstaub und Eisessig entstehend (Knorr[1]); ferner bei der Oxydation des Piperylhydrazins mit Quecksilberoxyd und in geringer Menge auch beim Behandeln der alkoholischen Lösung des Nitrosopiperidins mit Natriumamalgam (Schotten, Knorr). Krystalle. Schmelzpunkt 45°. In Wasser fast unlöslich.

Verbindungen des Piperidins mit Diazokörpern.

Diazobenzolpiperidin, $C_6H_5.N{=}N.N.C_5H_{10}$. Durch Zusammenbringen von Diazobenzolnitrat und Piperidin erhalten (A. Baeyer und Jäger[2]).

Gelbliche Krystalle. Schmelzpunkt 41°. Giebt beim Erhitzen mit den Halogenwasserstoffsäuren halogensubstituirtes Benzol (Wallach, s. u.).

In gleicher Weise vereinigen sich auch andere Diazosalze mit dem Piperidin, so z. B. p- und o-Diazotoluolchlorid u. s. w. (vergl. Wallach, A. **235**, 233 ff.).

Verbindungen des Piperidins mit Alkoholradicalen.

Methylpiperidin, $C_5H_{10}.N(CH_3)$. Entsteht ausser durch directe Vereinigung des Piperidins mit Jodmethyl (Cahours[3]), sowie durch Erhitzen des salzsauren Piperidins mit Methylalkohol auf 200° (Ladenburg[4]), auch durch Destillation des Methyläthylpiperylammoniumhydroxyds neben Aethylen und Wasser (A. W. Hofmann[5]). Ferner beim Erhitzen des Dimethylpiperidins, $C_5H_9N(CH_3)_2$, im Salzsäurestrom (A. W. Hofmann).

Farbloses Oel. Siedepunkt 107° (A. W. Hofmann).

$C_5H_{10}.NCH_3.HCl$. Nadeln.

$(C_5H_{11}N.CH_3Cl)_2PtCl_4$. Orangefarbene, schöne Nadeln oder Tafeln.

Dimethylpiperidin, $C_7H_{15}N = C_5H_9(CH_3)N.CH_3$. Das Jodid des Dimethylpiperidins, $C_5H_{10}N(CH_3)_2J$, entsteht aus Methylpiperidin und Methyljodid bei 100° (Cahours) oder durch directe Behandlung von Piperidin mit Jodmethyl und Aetzkali [A. W. Hofmann[6]), Ladenburg[7])].

Das Jodid wird durch Destillation mit festem Actznatron in Dimethylpiperidin übergeführt.

Dimethylpiperidin entsteht ferner beim Erhitzen von Piperidinchlorhydrat mit Methylalkohol auf 200° (Ladenburg[8]).

---

[1]) B. (1882) **15**, 860. — [2]) B. (1875) **8**, 893. — [3]) Ann. chim. phys. [3] **38**, 328. — [4]) B. (1883) **16**, 2057 u. A. **247**, 55. — [5]) B. (1881) **14**, 666. — [6]) Ibid. 660. — [7]) Ibid. 1345 u. A. **247**, 56. — [8]) B. (1884) **17**, 2057.

Farblose Flüssigkeit von stark ammoniakalischem Geruch. Siedepunkt 118°. Stark alkalisch. Zieht mit grosser Begierde Kohlensäure aus der Luft an. Das salzsaure Dimethylpiperidin zerfällt beim Erhitzen im Salzsäurestrome in Chlormethyl und Methylpiperidin (A. W. Hofmann).

Die Leichtigkeit, mit welcher bei dieser Reaction die eine Methylgruppe wieder ausgeschieden wird, lässt, wie (nach Bechi's Mittheilung) W. Königs [1]) ausführt, darauf schliessen, dass dieselbe nicht mit einem Kohlenstoffatom (wie A. W. Hofmann, a. a. O., annimmt), sondern mit dem Stickstoffatom in Verbindung war. W. Königs nimmt deswegen an, dass bei der Bildung des Dimethylpiperidins die ringförmige Schliessung des Piperidinkernes gesprengt wird und dass das Dimethylpiperidin eine ungesättigte tertiäre Base von folgender Zusammensetzung sei:

$$CH_2:CH.CH_2.CH_2.CH_2.N(CH_3)_2.$$

Beim Erhitzen mit Salzsäure würde diese Base zunächst in eine dem Methylpiperidin isomere Base:

$$CH_2:CH.CH_2.CH_2CH_2NH.CH_3$$

übergeführt werden, die aber sofort in Methylpiperidin sich zurückverwandelte. (Die gleiche Ansicht ist später auch von Ladenburg geäussert worden [2]).

$C_7H_{15}N.HCl$. — $C_7H_{15}N.HCl.AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln.

Dimethylpiperidinjodür, $C_7H_{15}N.J_2$. Entsteht durch unmittelbare Vereinigung von Jod mit Dimethylpiperidin in Chloroformlösung und bei der Einwirkung von Aethylenjodid auf Piperidin, wobei das Aethylenjodür sein Jod abgiebt (Ladenburg [3]).

Weisse Prismen. In Wasser löslich. Mit frisch gefälltem Silberoxyd bildet das Jodür Dimethylpiperideïn, eine um zwei Wasserstoffatome ärmere Base: $C_7H_{13}N$ (s. S. 167). Wird die Jodmethylverbindung dieser letzteren Base mit Kalinatron destillirt, so entsteht Pirylen, C_5H_6 (Siedepunkt 60°) und Trimethylamin (Ladenburg [4]).

$C_7H_{15}N.ClJ$. Wird durch Schütteln des Jodids mit Chlorsilber erhalten (Ladenburg).

$C_7H_{15}NJCl.AuCl_3$. Gelbe, glänzende Blättchen.

Trimethylpiperyliumjodid, $C_5H_9N(CH_3)_2CH_3J$ (Trimethylpiperylammoniumjodid) [A. W. Hofmann [5]), Ladenburg].

Glänzende Prismen. Schmelzpunkt 200°. Geht beim Behandeln mit Silberoxyd in eine stark alkalische Flüssigkeit, das Trimethylpiperidiniumoxydhydrat, $C_5H_9N(CH_3)_2.CH_3.OH$, über. Bei der Destillation zerfällt die Base in einen ungesättigten Kohlenwasserstoff der Acetylenreihe, das Piperylen, C_5H_8, Trimethylamin, Methylalkohol und Dimethylpiperidin.

---

[1]) Moniteur scientifique (1881), T. 11, Novemberheft, p. 1020; vgl. auch L. Hoffmann, „Ueber das Tetrahydrochinolin". Inaugural-Dissert. (München 1883), S. 19 ff. — [2]) B. (1883) 16, 2059 u. A. 247, 61 f. — [3]) B. (1881) 14, 1346 u. A. 247, 58. — [4]) B. (1882) 15, 1024. — [5]) B. (1881) 14, 661.

Aethylpiperidin, $C_5H_{10}.N(C_2H_5)$. Aus Piperidin und Jodäthyl (Cahours [1]). Bildet sich auch bei der Reduction des Piperäthylalkinbromürs, $\left.\begin{matrix}C_5H_{10}\\C_2H_2Br\end{matrix}\right\}NHBr$, mit Natriumamalgam (Ladenburg [2]).

Flüssigkeit. Siedepunkt 128°.

$(C_7H_{15}N.HCl)_2PtCl_4$. Orangefarbene Prismen.

Diäthylpiperidin. Aus dem Jodür durch Silberoxyd. Zerfliessliche Krystalle. Zerfällt beim Erhitzen in Aethylpiperidin.

Das Jodür, $C_5H_{10}N.(C_2H_5)_2J$, ist amorph (Cahours).

$(C_9H_{20}NCl)_2PtCl_4$. Kleine, orangefarbene Krystalle.

Methyläthylpiperidiniumhydroxyd, $C_5H_{10}(NC_2H_5)CH_3OH$. Aus dem entsprechenden Jodid und Silberoxyd (A. W. Hofmann [3]).

Zerfällt bei der Destillation in Methylpiperidin, Aethylen und Wasser.

$C_5H_{10}N(C_2H_5).CH_3J$.

Aethylpiperidin und Jodmethyl vereinigen sich unter heftiger Reaction mit einander (A. W. Hofmann).

Propylpiperidin, $C_5H_{10}N:C_3H_7$. Aus Piperidin und Propyljodid (Ladenburg [4]), sowie beim Erhitzen von Piperpropylalkin, $C_5H_{10}N.C_3H_6OH$, mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (Ladenburg).

Flüssigkeit. Siedepunkt 149 bis 150°.

Brompropylpiperidin (Piperpropylalkindibromür), $C_8H_{17}NBr_2 = \left.\begin{matrix}C_5H_{10}\\C_3H_6Br\end{matrix}\right\}N.HBr$. Durch Bromirung des Propylpiperidins erhalten (Laun [5]).

Farblose Tafeln oder Nadeln.

Isopropylpiperidin, $C_8H_{17}N$. Gleicht ganz dem Propylpiperidin (Ladenburg).

Isoamylpiperidin, $C_{10}H_{21}N = C_5H_{10}N(C_5H_{11})$. Aus Piperidin und Amyljodid [Cahours [6], Schotten [7]]. Flüssigkeit. Siedepunkt 188°.

$(C_{10}H_{21}N.HCl)_2PtCl_4$. Orangerothe Säulen. — $C_{10}H_{21}N.HJ$. Krystallblätter.

Methylisoamylpiperidin, $C_5H_9(C_5H_{11})CH_3N$ (Schotten [8]).

Flüssigkeit. Siedepunkt 190 bis 193°.

$C_{11}H_{23}NHCl$. Sehr hygroskopisches Salz. — $(C_{11}H_{23}N.HCl)_2PtCl_4$. Krystalle. Schmelzpunkt 140°. — $C_{11}H_{23}N.HJ$. Derbe Prismen. Schmelzpunkt 195°. Unlöslich in Aether.

Phenylpiperidin, $C_5H_{10}NC_6H_5$. Beim Erhitzen von Brom- oder Jodbenzol mit Piperidin entstehend (Lellmann [9]); ferner aus Piperylenchlorstickstoff, $C_5H_{10}NCl$, bei Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid erhalten (Lellmann [10]); sowie aus dem p-Amidophenylpiperidin, $C_5H_{10}N.C_6H_4.NH_2$ (s. u.).

---

[1]) Ann. chim. phys. [3] 38, 243. — [2]) B. (1884) 17, 155. — [3]) B. (1881) 14, 660. — [4]) B. (1881) 14, 1348. — [5]) B. (1884) 17, 682. — [6]) Ann. chim. phys. [3] 38, 76. — [7]) B. (1882) 15, 421. — [8]) Ibid. 422. — [9]) B. (1887) 20, 680 u. (1888) 21, 2279. — [10]) B. (1888) 21, 1923 und 2280.

Stark alkalische Flüssigkeit von schwach fäcalem Geruch. Siedepunkt 245 bis 250°.

o-Nitrophenylpiperidin, $C_5H_{10}N.C_6H_4NO_2$. Aus o-Bromnitrobenzol und Piperidin (Lellmann und Geller[1]). Rubinrothe Prismen. Schmelzpunkt 81°.

p-Nitrophenylpiperidin, $C_5H_{10}N.C_6H_4NO_2$. Aus p-Chlornitrobenzol und Piperidin (Lellmann, Lellmann und Geller). Gelbe Blätter. Schmelzpunkt 105°.

$(C_5H_{10}N.C_6H_4NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallinisch.

p-Amidophenylpiperidin, $C_5H_{10}N.C_6H_4NH_2$. Strahlig-krystallinische Masse. Schmelzpunkt 40°. Wird durch Aethylnitrit in Phenylpiperidin umgewandelt; giebt, mit anderen Aminen oder mit Phenolen zusammen oxydirt, Farbstoffe (Lellmann, Lellmann und Geller).

$C_5H_{10}NC_6H_4NH_2.HCl + H_2O$. Farblose, rhombische Krystalle.

Auch Dinitrochlorbenzol und Nitro-p-Dichlorbenzol reagiren in gleicher Weise mit Piperidin. Es entstehen so: $C_5H_{10}N.C_6H_3(NO_2)_2$ (Schmelzpunkt 92°), und $C_5H_{10}N.C_6H_3Cl(NO_2)$ (Schmelzpunkt 51°) (Lellmann und Geller).

Benzylpiperidin, $C_5H_{10}N.C_7H_7$.

Oel. Siedepunkt 245° (Schotten[2]).

Methylbenzylpiperidin, $C_5H_9N(C_7H_7).CH_3$. Jodmethyl wirkt sehr heftig auf Benzylpiperidin ein (Schotten). Das durch Einwirkung von Jodmethyl auf Benzylpiperidin entstehende Methylbenzylpiperidinjodür giebt mit Silberoxyd eine freie Base, welche bei der Destillation in Wasser und Methylbenzylpiperidin zerfällt.

$[C_5H_{10}N.(C_7H_7)CH_3Cl]_2PtCl_4$. Krystalle.

Methylbenzylpiperidinjodür, $C_5H_{10}N(C_7H_7)CH_3J$. Derbe Prismen. Schmelzpunkt 145°.

$C_5H_{10}N.C_7H_7(CH_3)_2J$. Aus Methylbenzylpiperidin und Jodmethyl (Schotten). Krystalle. Durch Silberoxyd entsteht aus dem Jodür die freie Base: $C_5H_{10}N(C_7H_7)(CH_3)_2OH$. Dieselbe liefert bei der Destillation Dimethylbenzylamin, Methylbenzylpiperidin, Piperylen, C_5H_8, und wenig Benzylalkohol.

Methylendimethylpiperidinjodid, $C_5H_9N(CH_3)_2.CH_2J_2$. Entsteht beim Erwärmen gleicher Molecüle Dimethylpiperidin und Methylenjodid (Ladenburg[3]). Prismen. Schmilzt unter Wasser. In Wasser löslich.

$(C_8H_{17}JN.Cl)_2PtCl_4$. Lange, orangerothe Nadeln. — $C_8H_{17}JNCl.AuCl_3$. Hellgelbe Krystalle.

Methylenäthylpiperidinjodid, $C_5H_{10}N.C_2H_5CH_2J_2$. Entsteht beim Erwärmen von Aethylpiperidin mit Methylenjodid auf 80 bis 100° (Ladenburg[4]). Gelbe Blättchen. In Wasser löslich.

---

[1]) B. (1888) 21, 2281. — [2]) B. (1882) 15, 423. — [3]) B. (1881) 14, 1347. — [4]) B. (1881) 14, 1343.

Aethylendipiperidyldiamin, $C_2H_4(C_5H_{10})_2N_2 = \begin{array}{l} CH_2-N.C_5H_{10} \\ | \\ CH_2-N.C_5H_{10} \end{array}$.

Aus Piperäthylalkinbromür, $C_5H_{10}N.C_2H_2Br.HBr$, durch Reduction mittelst Natriumamalgam (Ladenburg[1]).

Ferner aus dem Bromid des Aethylendipiperidyldiamins, $C_2H_4(C_5H_{10}N)_2.2HBr$, das entsteht beim Zusammenbringen von Piperidin mit Aethylenbromid (Brühl[2]) durch Kalilauge.

Strahlig-krystallinische Masse. Schmelzpunkt + 4°. Siedepunkt 263°.

$C_{12}H_{24}N_2.2HCl$. Salpeterähnliche Krystalle. — $C_{12}H_{24}N_2.2HCl.PtCl_4$. Gelbe Blättchen. — $C_{12}H_{24}N_2.2HBr$. Kleine Schuppen. — $C_{12}H_{24}N_2.2HBr.PtCl_4$. Krystalle.

Diäthylendipiperidyliumbromid, $(C_5H_{10}N)_2(C_2H_4)_2Br_2$. Aus der Monoäthylenbase und Aethylenbromid (Brühl).

Seideglänzende Blättchen. Die freie Base, aus dem Bromid mit Silberoxyd ausgeschieden, liefert bei der Destillation Monoäthylendipiperidyldiamin.

$C_{14}H_{26}N_2Cl_2.PtCl_4$. Orangegelbes Pulver.

Propylendipiperidyldiamin, $(C_5H_{10})_2N_2(C_3H_6)$? Entsteht bei der Destillation von Piperpropylalkinjodür, $C_5H_{10}NC_3H_6J.HJ$, mit concentrirter Kalilauge (Ladenburg[3]).

Flüssigkeit. Siedepunkt 300 bis 315°.

$C_{13}H_{26}N_2.2HCl.PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag. — $C_{13}H_{26}N_2.(HCl.AuCl_3)_2$.

Alkine und Alkeïne der Piperidinreihe.

Mit dem Namen der Alkamine oder Alkine hat Ladenburg[4]) eine grosse Classe von Verbindungen bezeichnet, welche als tertiäre sauerstoffhaltige Basen gleichzeitig die Eigenschaften des Ammoniaks, wie diejenigen eines Alkohols besitzen. Die von diesen Alkoholen sich ableitenden Säureester sind Alkameïne oder Alkeïne genannt worden. Schon das bereits besprochene Tropin gehörte zu den Alkinen, und das Atropin zu den Alkeïnen. Von dem Piperidin aber leitet sich gleichfalls eine grössere Anzahl derartiger Verbindungen ab. Die Alkine werden u. a. erhalten bei der Einwirkung von Alkylenchlorhydrinen auf secundäre Basen, $C_xH_y:NH + ClC_mH_n.OH = C_xH_y:N.C_mH_n.OH + HCl$, und die Alkeïne entstehen aus ihnen nach den zur Aetherificirung allgemein üblichen Methoden: durch Einwirkung von Säurechloriden auf die Alkine oder durch Behandeln der letzteren mit den freien Säuren bei Gegenwart von Salzsäure. Als Säureester können die Alkeïne unter

---

[1]) B. (1884) 17, 155. — [2]) B. (1871) 4, 739. — [3]) B. (1882) 15, 1149. — [4]) B. (1881) 14, 1876, 2126, 2406; (1882) 15, 1143.

gewissen Bedingungen wieder in ihre Componenten zerlegt, verseift werden. Die aus den Chlorhydrinen der mehrsäurigen Alkohole und secundären Basen entstehenden Alkine hat Roth als Glycoline bezeichnet. Wie die Alkylenchlorhydrine können endlich auch halogensubstituirte Fettsäuren bez. deren Ester sich mit den secundären Basen zu Verbindungen vereinigen, welche den Alkinen entsprechen, welche aber neben ihrem basischen Charakter auch die Eigenschaften einer Säure (bez. von deren Estern) zeigen:

$$C_xH_y:N.H + ClC_mH_n.COOC_2H_5$$
$$= C_xH_y:N.C_mH_n.COOC_2H_5 + HCl.$$

Aethoxylpiperidin (Piperäthylalkin), $C_5H_{10}.N.CH_2.CH_2.OH$. Das salzsaure Salz dieses Alkins entsteht bei der Einwirkung von Aethylenchlorhydrin, $CH_2Cl.CH_2OH$, auf Piperidin (Ladenburg [1]).

Das salzsaure Salz wird durch Kali zerlegt.

Flüssigkeit. Siedepunkt 199°. Mischt sich mit Wasser.

$C_7H_{15}NO.HCl.AuCl_3$. Blätter. Schmelzpunkt 129 bis 130°.

Benzoylpiperäthylalkeïn (Aethoxylpiperidinbenzoësäureester), $C_5H_{10}.N.C_2H_4O.COC_6H_5$. Das salzsaure Salz entsteht beim Eintröpfeln von Benzoylchlorid in eine ätherische Lösung von Aethoxylpiperidin (Ladenburg [2]).

Schneeweisse Krystallmasse.

$(C_{14}H_{19}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Seideglänzende Nadeln.

$C_{14}H_{19}NO_2.HJ$. Blätterig-krystallinischer Niederschlag.

Phenylacetylpiperäthylalkeïn (Aethoxylpiperidin-α-Toluylsäureester), $C_5H_{10}N.CH_2.CH_2O.CO.CH_2.C_6H_5$. Beim Erwärmen von Aethoxylpiperidin mit α-Toluylsäure und verdünnter Salzsäure entstehend (Ladenburg).

Oelig. — Das Chlorhydrat zerfällt rasch, wenn man es mit viel Salzsäure erhitzt.

Sehr giftig.

$C_{15}H_{21}NO_2.HCl.AuCl_3$. Feine Nadeln.

$C_{15}H_{21}NO_2.HJ$. Kleine Prismen.

$C_{15}H_{21}NO_2.HJ.J_2$. Braune Nädelchen.

Piperäthylalkinbromür, $C_5H_{10}NC_2H_4Br.HBr$. Aus dem bromwasserstoffsauren Salze des Piperäthylalkins, $C_5H_{10}NC_2H_4OH$, beim Erhitzen mit Brom (Ladenburg [3]).

Dünne, glänzende Prismen; in Alkohol und Wasser löslich. Wird durch Natriumamalgam zu Aethylpiperidin, $C_5H_{10}NC_2H_5$, und zu Aethylendipiperidyldiamin, $\left.\begin{matrix}(C_5H_{10})_2\\C_2H_4\end{matrix}\right\}N_2$, reducirt.

Das Bromochlorür, $C_7H_{13}NBrCl$, entsteht beim Schütteln des Bromürs mit Chlorsilber.

Farblose Krystalle.

[1]) B. (1881) 14, 1877. — [2]) B. (1882) 15, 1143. — [3]) B. (1884) 17, 154.

$C_7H_{13}NBrCl.AuCl_3$. Nadeln.
$(C_7H_{13}NBrCl)_2PtCl_4$. Orangefarbene Prismen.

Piperäthylalkinjodür, $C_7H_{15}NJ_2$ oder $C_7H_{17}NJ_2$. Entsteht beim Erhitzen von Piperäthylalkin mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor (Ladenburg [1]).

Glänzende Blätter; in Wasser löslich.

Piperäthylalkinchlorojodür entsteht aus der vorigen Verbindung und Chlorsilber.

$(C_7H_{15}NClJ)_2PtCl_4$. Gelbrothe, verfilzte Nadeln.

Propoxylpiperidin (Piperpropylalkin), $C_5H_{10}.N.C_3H_6OH$. Aus Piperidin und Propylenchlorhydrin, $CH_3.CHOH.CH_2Cl$ [Ladenburg [2]), Laun [3])].

Flüssigkeit. Siedepunkt 194°. In Wasser löslich. Bildet beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 180° Propylpiperidin (Ladenburg [4]).

$(C_8H_{17}NO.HCl)_2.PtCl_4$ (Ladenburg [5]). Grosse Prismen.
$(C_8H_{17}NO.HCl)AuCl_3$. Krystalle.

Piperpropylalkinjodmethylat, $C_8H_{17}NO.CH_3J$ (Laun [3]).
Farblose, hygroskopische Krystallmasse. Schmelzpunkt 142°.

$C_8H_{17}NO.CH_3Cl.AuCl_3$.
$(C_8H_{17}NO.CH_3Cl)_2PtCl_4$.

Piperpropylalkinmethylhydroxyd, $\left.\begin{matrix}C_5H_{10}\\C_3H_6OH\end{matrix}\right\}NCH_3OH$.

Diese Base spaltet beim Destilliren Wasser ab und geht über in Methylpropylalkin:

$$\left.\begin{matrix}C_5H_9\\C_3H_6OH\end{matrix}\right\}NCH_3,$$

das leicht schon beim Zusammenbringen mit Kali in Methylpiperidin und Propylenglycol (?) zerfällt.

Piperpropylalkinjodür, $\left.\begin{matrix}C_5H_{10}\\C_3H_6J\end{matrix}\right\}NHJ$. Bei mehrstündigem Erhitzen von Piperpropylalkin mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 140 bis 150° sich bildend (Ladenburg [6]).

Lange Prismen; löslich in Wasser. Bildet bei der Destillation mit Kali die Base $C_{13}H_{26}N_2$ (wahrscheinlich Propylendipiperyldiamin?):

$$\left.\begin{matrix}(C_5H_{10})_2\\C_3H_6\end{matrix}\right\}N_2.$$

$C_8H_{17}NCl_2.AuCl_3$. Lange Blätter.

Acetylpiperpropylalkeïn (Propoxylpiperidin-Essigsäureester), $C_5H_{10}N.C_3H_6O.COCH_3$ (Ladenburg [7]).

---

[1]) B. (1882) **15**, 1146. — [2]) B. (1881) **14**, 1880. — [3]) B. (1884) **17**, 680. — [4]) B. (1882) **15**, 1147. — [5]) B. (1881) **14**, 2407. — [6]) B. (1882) **15**, 1145. — [7]) B. (1881) **14**, 2409; (1882) **15**, 1144.

$C_{10}H_{19}NO_2 . HCl . AuCl_3$. Krystallinischer Niederschlag.

Benzoylpiperpropylalkeïn (Propoxylpiperidinbenzoësäureester), $C_5H_{10}N . C_3H_6O . COC_6H_5$ (Laun [1]).

$\left.\begin{matrix} C_5H_{10} \\ C_3H_6O(C_6H_5CO) \end{matrix}\right\} N . HCl . AuCl_3$. Canariengelbes, leichtes Krystallpulver.

$\left.\begin{matrix} C_5H_{10} \\ C_3H_6O . (C_6H_5CO) \end{matrix}\right\} N . C_6H_2(OH)(NO_2)_3$. Citronengelbe, glänzende Krystallchen.

Phenylglycolylpiperpropylalkeïn, $C_5H_{10} . N . C_3H_6O . C_8H_7O_2$, opoxylpiperidin-Mandelsäureester. Durch häufiges Eindampfen : wässerigen, mit etwas Salzsäure versetzten Lösung von mandelsaurem ›erpropylalkin erhalten (Ladenburg [2]).

$C_{16}H_{23}NO_3 . HCl . AuCl_3$.

Dipiperallylalkin, $\left.\begin{matrix} C_5H_{10}N \\ C_5H_{10}N \end{matrix}\right\} C_3H_5 . OH$ (Oxallyldipiperidin). Aus chlorhydrin, $C_3H_6OCl_2$, und Piperidin (Ladenburg [3]).

Piperpropylglycolin, $C_8H_{17}NO_2 = C_5H_{10} . N . CH_2 . CH(OH) H_2(OH)$. Das salzsaure Salz entsteht beim Erhitzen von Piperidin ıt Monochlorhydrin auf 100° (Roth [4]).

Seideglänzende Blättchen. Siedet bei 195 mm Druck bei 223 bis ↓7°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, Benzol.

$C_8H_{17}NO_2 . HCl . AuCl_3$. Gelbe Nadeln.
$C_8H_{17}NO_2 . HBr$. Dicke Tafeln.

Essigpiperidiniumhydrat, $C_5H_{10}NH(OH)CH_2 . CO_2H$. Das Chlorid entsteht bei mehrtägigem Stehen von 2 Mol. Piperidin und 1 Mol. Chloressigsäure (Kraut [5]).

Glasglänzende, rhombische (hemiëdrische) Säulen. Reagirt neutral. Sublimirt unzersetzt. Leicht löslich in Wasser, weniger leicht in Alkohol. Verbindet sich mit Basen und Säuren.

Salze, $Cu(A)_2 + 4H_2O$. Glänzende, blaue Blätter.
$C_7H_{14}NO_2Cl$. Strahlige Krystallmasse.
$C_7H_{13}NO_2 . BaCl_2$.
$(C_7H_{13}NO_2)_4(HCl . AuCl_3)_3$. Drusen.
$C_7H_{13}NO_2 . HJ . BiJ_3$. Carminrothe Krystalle (Kraut [6]).

Piperidylalanin, $C_5H_{10}N . CH . CH_3 . CO_2H$. Der Aethylester entsteht aus Piperidin und α-Chlorpropionsäureester (Brühl [7]).

Säulen; äusserst leicht in Wasser und Weingeist löslich.

$C_8H_{15}NO_2 . HCl . AuCl_3$. Nadeln.

---

[1]) B. (1884) 17, 681. — [2]) B. (1882) 15, 1143. — [3]) B. (1881) 14, 1879. — [4]) B. (1882) 15, 1150. — [5]) A. 157, 66. — [6]) A. 210, 320. — [7]) B. (1876) 9, 41.

Säurederivate des Piperidins.

In dem Piperidin kann als in einer secundären Base ein Wasserstoffatom: dasjenige der Imidgruppe, durch Säureradicale ersetzt werden. Zu den so entstehenden Säurederivaten des Piperidins gehört auch das Piperin (s. u.). Diese Verbindungen können in bekannter Weise, z. B. durch Einwirkung von Säurechloriden auf das Piperidin erhalten werden.

1. Verbindungen des Piperidins mit einbasischen Säuren.

Formpiperid, $C_5H_{10}N.COH$. Entsteht beim Erhitzen der Piperidyloxaminsäure, $C_5H_{10}NCO.COOH$, neben Kohlensäure (Wallach und Lehmann [1]).

Flüssigkeit. Siedepunkt 222°. Basisch.

$C_6H_{11}ON.HCl$. Zerfliessliche Nadeln.
$(C_6H_{11}ON.HCl)_2.PtCl_4$. Tafeln. Schmelzpunkt 171 bis 172°.
$C_6H_{11}ON.HgCl_2$. Gelbliche Nadeln. Schmelzpunkt 148 bis 149°.

Orthoameisensäurepiperid, $CH(C_5H_{10}N)_3.H_2O$. Beim längeren Erhitzen von Chloroform mit Piperidin sich bildend (Busz und Kekulé [2]).

Flüssigkeit. Siedepunkt 98° bei 15 mm Druck.

Dipiperidylmethan, $CH_2(C_5H_{10}N)_2$. Aus Trimethylenoxyd und Piperidin erhalten.

Flüssigkeit. Siedepunkt 230°. Wird durch verdünnte Säuren sofort in Piperidin und Trimethylenoxyd zerlegt (Ehrenberg [3]).

Acetylpiperidin, $C_5H_{10}NCOCH_3$. Aus Piperidin und Acetylchlorid (Schotten [4]).

Flüssigkeit. Siedepunkt 224°.

Orthoessigsäurepiperid, $CH_3CH(C_5H_{10}N)_3$. Beim Erhitzen von Methylchloroform mit Piperidin erhalten (Busz und Kekulé [5]).

Flüssigkeit. Siedepunkt 261 bis 263° (bei 15 mm Druck 133 bis 134°). Sehr beständig.

$CH_3CH(C_5H_{10}N)_3.3HCl$.

Benzoylpiperidin, $C_5H_{10}NCOC_6H_5$. Prismen (Cahours [6]); giebt oxydirt Benzoylhomopiperidinsäure, $C_5H_{10}O_2N.COC_6H_5$ (Schmelzpunkt 94°). Diese wird durch Erhitzen mit Salzsäure in Homopiperidinsäurechlorhydrat, $C_5H_{11}O_2N.HCl$ (rhombische Tafeln), umgewandelt [Schotten, B. (1884) 17, 2544].

---

[1]) A. 237, 236 u. B. (1887) 20, R. 106. — [2]) B. (1887) 20, 3247. — [3]) J. pr. Chem. 36, 117 u. B. (1887) 20, R. 630. — [4]) B. (1882) 15, 426. — [5]) B. (1887) 20, 3246. — [6]) Ann. chim. phys. [3] 38, 88.

Dipiperidylphenylmethan, $C_6H_5CH.(C_5H_{10}N)_2$. Aus nzaldehyd und Piperidin entstehend (Klotz[1]). Krystalle. Schmelzunkt 78 bis 79°.

Cuminylpiperidin, $C_5H_{10}NCOC_{10}H_{11}$. Tafeln (Cahours).

Piperin, $C_{17}H_{19}NO_3$. Piperinsäure-Piperidyl,

$$C_5H_{10}.N.CO.CH{=}CH{-}CH{=}CH.C_6H_3\langle{}^{O}_{O}\rangle CH_2.$$

Das Piperin ist zuerst 1819 von Oerstedt[2]) aus dem Pfeffer ewonnen worden. Es findet sich im schwarzen Pfeffer (den unreifen, etrockneten Früchten von *Piper nigrum*, L.) und im weissen Pfeffer, lem Samen desselben, sowie im langen Pfeffer (Fruchtkolben von *Chavira fficinarum*, Mig.); auch kommt es im westafrikanischen schwarzen Pfeffer, len Früchten von *Cubeba Clusii*, Mig. vor. Das Piperin ist von einer grossen Anzahl von Forschern untersucht worden; seine empirische Fornel wurde zuerst von Regnault[3]) festgestellt. Ein gewisses Licht wurde uf seine Zusammensetzung durch die Beobachtung v. Babo's und Keller's[4]) geworfen, dass das Piperin durch Alkalien in Piperidin und Piperinsäure zerlegt wird [nachdem schon früher die Entstehung einer lüchtigen Base, des Piperidins, bei der Destillation des Piperins mit Natronkalk von Werthheim, Rochleder, Anderson und Cahours eobachtet worden war (vergl. S. 185)]. Nachdem dann später von Rügheimer[5]) das Piperin aus seinen Bestandtheilen wieder zurückgewonnen worden, und die chemische Natur des Piperidins (s. S. 186), wie die der Piperinsäure mit grosser Wahrscheinlichkeit erkannt worden st, darf die Constitution des Piperins als festgestellt angesehen werden.

Zur Gewinnung des Piperins aus dem Pfeffer (am besten dem weissen Pfeffer) wird entweder der alkoholische Auszug des Pfeffers mit Aetzkali oder der gepulverte Pfeffer direct mit Kalkmilch erwärmt, zur Trockene gebracht, und das ausgeschiedene Piperin durch Ausziehen mit Aether oder Alkohol gewonnen.

Synthetisch wird das Piperin erhalten bei der Einwirkung des Piperinsäurechlorides auf Piperidin in Benzollösung (Rügheimer[5]).

Monokline Säulen. Schmelzpunkt 128 bis 129,5° (Rügheimer). Sehr schwach alkalisch. Optisch inactiv. Die alkoholische Lösung schmeckt scharf pfefferartig. Löslich in siedendem Wasser; in Alkohol und Aether leichter löslich. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit blutrother Farbe. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali zerfällt das Piperin in Piperidin und Piperinsäure (v. Babo und Keller):

$$C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O = C_5H_{11}N + C_{12}H_{10}O_4.$$

Dieser Zerfall des Piperins, sowie seine Synthese aus dem Piperidin und dem Piperinsäurechlorid zeigt, dass das Piperin von dem Piperidin

[1]) J. pr. Chem. 36, 117 u. B. (1887) 20, R. 630. — [2]) Schweigg. Journ. 1, 80. — [3]) A. 24, 315. — [4]) J. pr. Chem. 72, 53. — [5]) B. (1882) 15, 1390.

sich ableitet, indem das Wasserstoffatom der Imidgruppe in dem letzteren durch den Piperinsäurerest ersetzt worden ist (siehe die Formel S. 196).

Constitution der Piperinsäure. Die Piperinsäure, $C_{12}H_{10}O_4$, ist bisher synthetisch noch nicht erhalten worden. Ihre Zusammensetzung ergiebt sich aber mit grosser Wahrscheinlichkeit aus ihren Spaltungsproducten und ihrem ganzen chemischen Verhalten. Die Piperinsäure, eine einbasische Säure, wird durch Chamäleonlösung zu Piperonal, $C_8H_6O_3$, oxydirt, das als der Methylenäther des Protocatechualdehydes angesehen werden muss:

$$C_8H_6O_3 = C_6H_3\begin{cases}CH.O\\ O\\ O\end{cases}\!\!>CH_2.$$

Da ferner die Piperinsäure, welche vier Kohlenstoffatome und vier Wasserstoffatome mehr besitzt als das Piperonal, sich wie eine ungesättigte Säure verhält und sich mit vier Bromatomen zu vereinigen vermag, so muss man annehmen, dass in der Piperinsäure eine ungesättigte offene Seitenkette von fünf Kohlenstoffatomen mit zweifacher doppelter Bindung enthalten ist. Es ergiebt sich danach folgende Constitutionsformel:

$$C_6H_3\begin{cases}O\\ O\end{cases}\!\!>CH_2\\ \quad CH{=}CH{-}CH{=}CH.COOH.$$

Salze des Piperins: $(C_{17}H_{19}NO_3)_2HClHgCl_2$. Trikline Krystalle (Hinterberger[1]).

$(C_{17}H_{19}NO_3)_4.2HCl.PtCl_4$. Dunkel orangerothe, monokline Krystalle.

Piperinperjodid. Stahlblaue, lange Nadeln (rhombische Prismen). Schmelzpunkt 145° (Jörgensen[2]).

$(C_{17}H_{19}NO_3)_2HCl.CdCl_2$ (?). Strohgelbe Nadeln (Galletly[3]).

2. Verbindungen des Piperidins mit zweibasischen Säuren.

Piperidylcarbaminsäurechlorid, $C_5H_{10}NCOCl$. Bei der Destillation des Piperidyloxaminsäurechlorides entstehend. Siedepunkt 237 bis 238° (Wallach und Lehmann[4]).

Giebt mit Piperidin:

Dipiperidylcarbamid, $(C_5H_{10}N)_2CO$. Krystalle. Schmelzpunkt 42 bis 43°; Siedepunkt 296 bis 298°.

Phenylpiperidylcarbamid, $C_5H_{10}N.CO.NHC_6H_5$. Analog aus dem Chlorid und Anilin sich bildend.

Krystalle. Schmelzpunkt 171 bis 172°.

---

[1] A. 77, 204; Wien. Akad. 6, 104. — [2] J. pr. Chem. [2] 3, 328. — [3] Chem. Centr. 1856, 606. — [4] A. 237, 236 u. B. (1887) 20, R. 106.

Piperylmethylurethan, $C_5H_{10}N . CO_2CH_3$ (Piperidylkohlensäuremethylester). Aus Piperidin und Chlorkohlensäuremethylester bei Gegenwart von Kalihydrat entstehend (Schotten [1]).

Farblose Flüssigkeit. Siedepunkt 201°.

Piperylurethan (Piperidylkohlensäureäthylester), $C_5H_{10}N . CO_2 . C_2H_5$. Aus Piperidin und Chlorkohlensäureester (Schotten [2]).

Flüssigkeit. Siedepunkt 211°. Mit Salzsäure im Rohr auf 100° erhitzt, spaltet sich das Urethan in Piperidin, Kohlensäure und Chloräthyl. Wird durch Salpetersäure zu Piperidinsäure, $C_4H_9O_2N$, einer gesättigten Amidosäure, oxydirt. [Schotten, s. B. (1883) **16**, 643.] (Dieselbe ist ein niederes Homologes der Coniinsäure, $C_7H_{15}O_2N$, s. S. 207.)

Piperidylthiocarbaminsaures Piperidin, $(C_5H_{10})N.CS.SNH_2 . (C_5H_{10})$. Durch Vermischen von Piperidin mit Schwefelkohlenstoff erhalten [Cahours [3]), Ladenburg und Roth [4])].

Feine Nadeln oder monokline Prismen. Leicht löslich in heissem Alkohol (Cahours). Schmelzpunkt 172°.

Piperidinharnstoff, $NH_2 . CON . C_5H_{10}$. Aus Kaliumcyanat und Piperidinsulfat (Cahours [5]); entsteht auch aus Piperylurethan und Ammoniak (Schotten [6]).

Lange Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Methylpiperidinharnstoff, $NH(CH_3) . CO . NC_5H_{10}$. Aus Piperidin und Methylisocyanat (Cahours).

Lange Nadeln.

Aethylpiperidinharnstoff, $NH(C_2H_5) . CO . N(C_5H_{10})$. Aus Piperidin und Aethylisocyanat (Cahours).

Lange Nadeln.

Dipiperidylharnstoff, $CO\begin{matrix}\diagup NC_5H_{10}\\ \diagdown NC_5H_{10}\end{matrix}$. Aus Piperylurethan und Piperidin (Schotten).

Nadeln; leicht löslich in Wasser.

Piperidylphenylharnstoff, $C_5H_{10}N . CONHC_6H_5$. Aus Piperidin und Carbanil (Gebhardt [7]).

Prismen oder Nadeln. Schmelzpunkt 168°.

Piperidylthioharnstoff, $C_5H_{10}N . CSNH_2$. Aus Piperidinsulfat und Rhodankalium.

Grosse Tafeln oder feine Nadeln. Schmelzpunkt 92° (Gebhardt).

Piperidylmethylthioharnstoff, $C_5H_{10}NCSNHCH_3$. Aus Piperidin und Methylsenföl (Gebhardt).

Rhombische Prismen. Schmelzpunkt 125°.

---

[1]) B. (1883) **16**, 647. — [2]) B. (1882) **15**, 425. — [3]) Ann. chim. phys. [3] **38**, 70. — [4]) B. (1884) **17**, 514. — [5]) Ann. chim. phys. [3] **38**, 84. — [6]) B. (1882) **15**, 423. — [7]) B. (1884) **17**, 3039 ff.

Piperidylphenylthioharnstoff, $C_5H_{10}NCSNHC_6H_5$. Aus Piperidin und Phenylsenföl (Gebhardt).

Nadeln. Schmelzpunkt 98°.

Piperidyl-o-tolylthioharnstoff, $C_5H_{10}NCSNHC_7H_7$.

Zolllange, glasglänzende Prismen. Schmelzpunkt 98° (Gebhardt).

Piperidyl-p-tolylthioharnstoff: $C_5H_{10}NCSNHC_7H_7$.

Prismen oder Nadeln. Schmelzpunkt 132° (Gebhardt).

Piperylsemicarbazid, $C_5H_{10}N.NH.CONH_2$. Wird erhalten aus salzsaurem Piperylhydrazin und Kaliumcyanat (Knorr [1]).

Rhombische Krystalle. Schmelzpunkt 135,5 bis 136,5°.

Piperylsulfosemicarbazid, $C_5H_{10}NNHCSNH_2$. Entsteht aus salzsaurem Piperylhydrazin und Rhodanammonium (Knorr [1]).

Prismen. Schmelzpunkt 167°.

Dipiperylsulfosemicarbazid, $C_5H_{10}NNHCSNC_5H_{10}$. Aus Piperylhydrazin und Schwefelkohlenstoff (Knorr [1]).

Trikline Prismen. Schmelzpunkt 85,5°.

Piperylsulfocarbazid, $CS(NHC_5H_{10})_2$. Aus Piperylhydrazin und Schwefelkohlenstoff erhalten (Knorr [1]).

Rhombische Krystalle. Schmelzpunkt 181°.

Piperidyloxaminsäure, $C_5H_{10}NCOCO.OH$. Aus dem Aethylester durch Verseifen erhalten (Wallach und Lehmann [2]).

Nadeln. Schmelzpunkt 128 bis 129°.

Piperidyloxaminsäurechlorid, $C_5H_{10}NCOCOCl$.

Dickflüssig. Zerfällt durch Destillation in

Piperidylcarbaminsäurechlorid, $C_5H_{10}NCOCl$ (s. d.) (Wallach und Lehmann).

Piperidyloxaminsäureäthyläther, $C_5H_{10}N.CO.CO_2C_2H_5$. Aus Piperidin und Aethyloxalat (Wallach und Lehmann [2]).

Flüssigkeit. Siedepunkt 288 bis 290°.

Monopiperidyloxamid, $C_5H_{10}N.COCONH_2$.

Monosymmetrische Krystalle. Schmelzpunkt 126 bis 127°. Geht beim Erwärmen mit Phosphorsäureanhydrid in das Nitril der Piperidyloxaminsäure, $C_5H_{10}N.CO.CN$ (Siedepunkt 264°), über (Wallach und Lehmann).

Oxalylpiperidin, $C_2O_2(NC_5H_{10})_2$. Entsteht durch Destillation von Piperidin mit Oxalsäureester (Schotten [3]).

Nadeln. Schmelzpunkt 190°.

---

[1]) A. **221**, 304 f. — [2]) A. **237**, 236 u. B (1887) **20**, R. 105. — [3]) B. (1882) **15**, 428.

Phtalsäurederivate des Piperidins.

Piperylenphtalaminsäure, $C_6H_4<^{CO.NC_5H_{10}}_{CO.OH}$. Entsteht beim Behandeln von Piperidin mit Phtalsäureanhydrid (Piutti [1]).

Farbloses, dickes Oel.

Piperylenaminphtaleïn, $C_6H_4<^{CONC_5H_{10}}_{CONC_5H_{10}}$. Wird erhalten beim Erhitzen des Piperidinsalzes der Piperylenphtalaminsäure auf 150°, oder durch Erhitzen des sauren phtalsauren Piperidins auf 210° (Piutti [1]).

Wahrscheinlich identisch mit Schiff's [2]) Phtalylpiperidin aus Phtalsäureanhydrid und Piperidin.

Piperylenaminphtaleïn krystallisirt nicht, liefert aber ein in rothen Prismen krystallisirendes Dibromid.

2) Die Homologen des Piperidins.

Die wahren Homologen des Piperidins sind die im Pyridinkern alkylirten Substitutionsproducte dieses Körpers. Diese wirklichen Homologen des Pyridins sind secundäre Basen und daher verschieden von den isomeren, tertiären Verbindungen, welche entstehen, wenn Alkylgruppen an den Stickstoff sich anlagern. Die letzteren Verbindungen sind bereits beim Piperidin beschrieben.

Die homologen Piperidinbasen werden sämmtlich nach der Methode von Ladenburg durch Reduction der entsprechenden Pyridinbasen mittelst metallischen Natriums in alkoholischer Lösung dargestellt.

Von den drei Reihen isomerer, monoalkylirter Piperidinbasen (α-β-γ-Alkylpiperidine) sind die α-Basen dadurch ausgezeichnet, dass in ihnen ein asymmetrisches Kohlenstoffatom sich befindet:

$$\begin{array}{ccc} & CH_2 & \\ H_2C & & CH_2 \\ H_2C & & C<^{C_xH_y}_{H} \\ & N & \\ & H & \end{array}$$

α-Base

Demzufolge muss man erwarten, dass nach der Le Bel und van't Hoff'schen Theorie diese Verbindungen optisch activ sind. In der That besitzt auch das natürlich vorkommende Coniin oder α-n-Propylpiperidin optische Activität — es ist rechtsdrehend. Dahingegen zeigen die synthetisch erhaltenen Piperidinbasen der α-Reihe

[1]) B. (1884) 17, 136. — [2]) Gazz. chim. ital. 9, 333.

zunächst diese Eigenschaft nicht; es ist aber gelungen, wenigstens einige der α-Basen in optisch active Modificationen zu zerlegen durch Ueberführen in die rechtsweinsauren Salze und Wiederspaltung der letzteren (Ladenburg[1]).

In Bezug auf die Benennung der homologen Piperidinbasen sei noch hervorgehoben, dass Namen wie Methylpiperidin u. s. w. zweideutig sind, sofern diese Bezeichnungsweise in Zweifel darüber lässt, ob die Alkylgruppe mit dem Stickstoff des secundären Piperidins in Verbindung getreten ist, oder aber ob dieselbe in dem Pyridinkern sich befindet. Einem Vorschlage von Ladenburg[2]) folgend, werden daher die im Pyridinkern substituirten Homologen des Piperidins durch Einfügung der Silbe pe hinter die erste Silbe der ursprünglichen Base, welche in die Piperidinbase durch Reduction übergeführt werden kann, bezeichnet. So gehen die Picoline durch Reduction in die Pipecoline, die Lutidine in die Lupetidine, die Collidine in die Copellidine über u. s. w.

1. α-Pipecolin, $C_5H_9.(CH_3)NH$. α-Methylpiperidin. Aus dem α-Picolin nach der Ladenburg'schen Methode erhalten (Ladenburg[3]). Die Base wurde durch Ueberführen in das Thiocarbamat (s. unten) und Zerlegen des letzteren gereinigt.

Farbloses, piperidinähnlich riechendes Oel. Siedepunkt 118 bis 119°. In Wasser löslich. Die synthetisch erhaltene Base ist optisch inactiv, sie wird aber in die rechts- und in die linksdrehende Modification zerlegt durch Ueberführung in das rechtsweinsaure Salz (Ladenburg[1]).

Beim Behandeln mit Brom und Natronlauge geht das α-Pipecolin in α-Pipecoleïn, $C_6H_{11}N$, über (siehe dieses, Ladenburg[4]).

$C_6H_{13}N.HCl$. Farblose Nadeln. Schmelzpunkt 189°.

$C_6H_{13}N.HBr$. Seideglänzende Nadeln. Schmelzpunkt 182°.

$CS{<}^{(NC_6H_{12})}_{SH.NH(C_6H_{12})}$. Aus Schwefelkohlenstoff und α-Picolin erhalten. Farblose Krystalle. Sublimirbar. Schmelzpunkt 118 bis 119°. Wird durch Schwefelsäure wieder zerlegt.

Hexahydropicolinsäure (Piperidin-o-Carbonsäure), $C_5H_9NH.COOH$. Entsteht bei der Einwirkung von Jodwasserstoff und Phosphor auf Mono- und Dichlorpicolinsäure:

$$C_5H_3ClNCOOH \text{ und } C_5H_2Cl_2NCOOH \text{ (Ost[5])}.$$

Ferner in kleinerer Menge bei der Reduction von Picolinsäure mit Jodwasserstoff und Phosphor (Ost).

In Wasser leicht löslicher Syrup.

$(C_6H_{11}NO_2.HCl).PtCl_4 + 2H_2O$ (Ost). Monokline, orangefarbene Prismen.

---

1) B. (1886) 19, 2584 und 2975; A. 247, 64. — 2) B. (1885) 18, 920. — 3) B. (1884) 17, 388 u. (1885) 18, 47; A. 247, 62. — 4) B. (1887) 20, 1645. — 5) J. pr. Chem. 27, 266.

2. β-Pipecolin, $C_5H_9(CH_3)NH$. β-Methylpiperidin. Durch Reduction des β-Picolins mittelst Natrium in alkoholischer Lösung erhalten [Hesekiel[1]), Stoehr[2])].

Farblose Flüssigkeit. Siedepunkt 124 bis 126°.

$(C_6H_{13}NHCl)_2PtCl_4$. Orangegelbe Säulen. Schmelzpunkt 192°.

$C_6H_{13}NHCl.AuCl_3$. Schmelzpunkt 130 bis 131°.

$C_6H_{13}NHJ$. Farblose Nadeln. Schmelzpunkt 131°.

$(C_6H_{13}NHJ)_2.CdJ_2 + H_2O$. Farblose Tafeln. Schmelzpunkt 144 bis 145°.

$C_6H_{13}N.C_6H_2(OH)(NO_2)_3$. Hellgelbe, prismatische Säulen. Schmelzpunkt 136 bis 138°.

$C_5H_8CH_3NCH_3.CH_3J$. Nadeln. Schmelzpunkt 191 bis 192,5° (Hesekiel[3]).

3. γ-Pipecolin, $C_5H_9CH_3NH$. γ-Methylpiperidin. Aus γ-Picolin durch Reduction erhalten (Ladenburg[4]).

An der Luft rauchende hygroskopische Flüssigkeit. Siedepunkt 126 bis 129°.

$(C_5H_9CH_3NH.HCl)_2PtCl_4$. Glänzende Prismen. Schmelzpunkt 203°.

$C_5H_9CH_3NH.HCl.AuCl_3$. Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 125 bis 127°.

4. α-α'-Lupetidin, $C_5H_8(CH_3)_2NH$. α-α'-Dimethylpiperidin. Aus dem α-α'-Lutidin durch Reduction mit Natrium (Ladenburg[5]).

Farblose Flüssigkeit. Siedepunkt 127 bis 130°. In Wasser löslich.

$C_7H_{15}NHCl$. Nadeln.

$(C_7H_{15}NHCl)_2PtCl_4$. Orangerothe Krystalle. Schmelzpunkt 212°.

$C_7H_{15}NHBr$. Nadeln.

5. α-γ-Lupetidin, $C_5H_8(CH_3)_2NH$. α-γ-Dimethylpiperidin. Nach der Ladenburg'schen Methode aus dem α-γ-Lutidin dargestellt (Ladenburg und Roth[6]).

Flüssigkeit. Siedepunkt 140 bis 142°.

$C_7H_{15}N.HCl$. Nadeln. Schmelzpunkt 235°.

$(C_7H_{15}NHCl)_2PtCl_4$. Kleine Nadeln.

$C_7H_{15}NHBr$. Kurze Nadeln. Schmelzpunkt 142°.

6. α-Aethylpiperidin, $C_5H_9.C_2H_5NH$. Aus α-Aethylpyridin durch Reduction (Ladenburg[7]); ferner ebenso aus dem α-Vinylpyridin, $C_5H_4N.CH:CH_2$ (Ladenburg[8]). Flüssigkeit. Siedepunkt 142 bis 145°.

$(C_7H_{15}NHCl)_2PtCl_4$. Blätter. Schmelzpunkt 178°.

Die synthetisch erhaltene Base ist optisch inactiv; sie wird aber durch Ueberführung in das rechtsweinsaure Salz in die optisch activen Isomeren zerlegt (Ladenburg[9]). Wird durch Brom und Natronlauge in Aethylpiperideïn, $C_7H_{13}N$, umgewandelt (Ladenburg[10]).

n-Methyl-α-äthylpiperidin, $C_5H_9C_2H_5.NCH_3$. Aus α-Aethylpiperidin und Methyljodid bei der Destillation mit Aetzkali entstehend (Ladenburg[11]).

Flüssigkeit. Siedepunkt 147 bis 151°.

---

[1]) B. (1885) 18, 910 u. A. 247, 67. — [2]) B. (1887) 20, 2732. — [3]) B. (1885) 18, 3099 u. A. 247, 69. — [4]) B. (1887) 20, 288 u. A. 247, 69. — [5]) B. (1885) 18, 54 u. A. 247, 87. — [6]) B. (1885) 18, 918 u. A. 247, 88. — [7]) B. (1884) 17, 388 u. B. (1885) 18, 2963; A. 247, 70. — [8]) B. (1887) 20, 1644. — [9]) B. (1886) 19, 2584 u. 2975; A. 247, 71. — [10]) B. (1887) 20, 1646. — [11]) A. 247, 72.

7. γ-Aethylpiperidin, $C_5H_9 . C_2H_5NH$. Aus dem γ-Aethylpyridin durch Reduction erhalten (Ladenburg[1]).

Flüssigkeit. Siedepunkt 156 bis 158°.

$(C_7H_{15}NHCl)_2PtCl_4$. Gelbe Blättchen. Schmelzpunkt 173 bis 174°.
$C_7H_{15}NHCl . AuCl_3$. Goldgelbe Blätter. Schmelzpunkt 105°.

Ein Hexahydroäthylpyridin soll ferner durch Reduction eines als Spaltungsproduct des Cinchonins erhaltenen Aethylpyridins mittelst Natrium und Alkohol erhalten sein; die Base ist indessen nicht näher untersucht (Wischnegradsky[2]).

8. Symmetrisches Trimethylpiperidin, $C_5H_7(CH_3)_3NH$ (Copellidin). Aus dem symmetrischen Collidin nach der Ladenburg'schen Methode erhalten (Jaeckle[3]).

Wasserhelle, unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedepunkt 145 bis 148° (bei 721 mm Druck).

$C_8H_{17}N . HCl$. Glänzende Prismen.
$(C_8H_{17}NHCl)_2PtCl_4$. Schmelzpunkt 205°.
$C_8H_{17}NHBr$.

9. α-α'-Copellidin, $C_5H_8(CH_3)(C_2H_5)NH$. α-Methyl-α'-Aethylpiperidin. Aus dem α-Methyl-α'-Aethylpyridin durch Reduction erhalten (M. Schultz[4]).

Oelige Flüssigkeit. Siedepunkt 147 bis 151°.

$C_8H_{17}N . HCl$. Nadeln.

10. α-β'-Copellidin, $C_5H_8(CH_3)(C_2H_5)NH$. α-Methyl-β'-Aethylpiperidin. Aus Aldehydcollidin durch Reduction erhalten [Dürkopf[5]), Oechsner de Coninck[6])].

Flüssigkeit. Siedepunkt 162 bis 164°.

$C_8H_{17}NHCl$. Farblose Nadeln. Schmelzpunkt 171°.
$(C_8H_{17}NHCl)_2AuCl_3$. Nadeln. Schmelzpunkt 145 bis 147°.
$C_8H_{17}NHCl . AuCl_3$. Säulenförmige Krystalle. Schmelzpunkt 104°.
$C_8H_{17}NHBr$. Nadeln. Schmelzpunkt 165°.

Methylcopellidin, $C_5H_8(CH_3)(C_2H_5)N . CH_3$.
Flüssigkeit. Siedepunkt 164 bis 165°.

$C_8H_{16}NCH_3HBr$. Nadeln. Schmelzpunkt 151°.

Dimethylcopellidiniumjodid, $C_8H_{16}(CH_3)NCH_3J$.
Krystallinisches Pulver. Schmelzpunkt 267 bis 268°.

$[C_8H_{16}(CH_3)NCH_3Cl]_2PtCl_4$. Gelbe Octaëder.
$[C_8H_{16}(CH_3)NCH_3Cl]_2 . HgCl_2$. Nadeln. Schmelzpunkt 108°.

Das Dimethylcopellidiniumhydroxyd, $C_8H_{16}(CH_3)NCH_3 . OH$, spaltet beim Erhitzen Wasser ab und geht in Dimethylcopellidin, $C_8H_{15}CH_3NCH_3$, über.

---

[1]) B. (1884) 17, 388 u. B. (1885) 18, 2963; A. 247, 70. — [2]) B. (1880) 13, 2401 u. vgl. Oechsner de Coninck, C. R. 98, 1438. — [3]) A. 246, 43. — [4]) B. (1887) 20, 2723 u. A. 247, 95. — [5]) B. (1885) 18, 921 u. A. 247, 90. — [6]) C. R. 98, 1438.

Farblose Flüssigkeit von widerlichem Geruch. Siedepunkt 171 bis 173°.

$[C_8H_{15}(CH_3)NCH_3HCl]_2PtCl_4$. Gelbe, seideglänzende Nadeln. Schmelzpunkt 93°.

11. *α-γ*-Copellidin, $C_5H_8(CH_3)(C_2H_5)NH$. *α*-Methyl-*γ*-Aethylpiperidin. Durch Reduction des *α*-Methyl-*γ*-Aethylpyridins erhalten (M. Schultz[1]).

Flüssigkeit. Siedepunkt 155 bis 160°.

$C_8H_{17}NHCl$. Nadeln. Schmelzpunkt 213°.

12. Coniin, $C_8H_{17}N$, oder *α*-Normalpropylpiperidin, $C_5H_9.(C_3H_7)NH$. Coniin wurde im Jahre 1827 zuerst von Giesecke[2]) im Schierling aufgefunden; aber erst 1831 von Geyger in reinem Zustande erhalten [3]). Nachdem von verschiedenen Forschern dem Coniin früher die Formel $C_8H_{15}N$ beigelegt war [Gerhardt[4]), v. Planta und Kekulé[5]) u. A.], stellte A. W. Hofmann[6]) 1881 fest, dass das Coniin um zwei Wasserstoffatome reicher sei, als man bis dahin angenommen habe, und dass es die Formel $C_8H_{17}N$ besitze. Die Richtigkeit dieser Annahme wurde darauf durch die von Ladenburg ausgeführte Synthese des Coniins bewiesen (siehe unten).

Das Coniin findet sich im Schierling, *Conium maculatum*, L., und zwar in allen Theilen der Pflanze, neben Conydrin und Methylconiin.

Zur Gewinnung des Coniins aus dem Schierling wird am besten der Samen zerquetscht, durch Zusatz eines Alkalis (Kalilauge oder Sodalösung), das wahrscheinlich an Aepfelsäure in der Pflanze gebundene Coniin frei gemacht und mit Wasserdampf überdestillirt. Um dasselbe von dem gleichzeitig mit übergegangenen Ammoniak zu trennen, wird das Destillat mit Schwefelsäure oder Salzsäure angesäuert, zur Trockne gebracht und das Coniinsalz durch Ausziehen mit Alkohol oder Aether isolirt. Aus dem Salze durch Kalilauge in Freiheit gesetzt, kann die Base durch Ausschütteln mit Aether der wässerigen Lösung entzogen und darauf durch Destillation, am besten im Wasserstoffstrome, gereinigt werden. (Vergl. Husemann-Hilger, Pflanzenstoffe, 2. Aufl., S. 912.) (Das dem Coniin beigemengte Oxyconiin oder Conydrin scheidet sich aus der eingeengten, ätherischen Lösung in Krystallen aus.)

Synthetisch wird das Coniin erhalten durch Condensation von *α*-Picolin und Paraldehyd. Es entsteht hierbei zunächst ein Allylpyridin:

$$C_5H_4NCH_3 + CHO.CH_3 = C_5H_4NCH:CH.CH_3 + H_2O,$$

das durch Behandeln der alkoholischen Lösung mit metallischem Natrium zu *α*-Propylpiperidin oder Coniin, $C_5H_{10}NCH_2CH_2CH_3$, reducirt wird (Ladenburg[7]).

---

[1]) B. (1887) **20**, 2723 u. A. **247**, 96. — [2]) Arch. d. Pharm. **20**, 111. — [3]) Magaz. f. Pharm. **35**, 72 u. 259. — [4]) C. R. 1849, 373. — [5]) A. **89**, 129. — [6]) B. (1881) **14**, 705. — [7]) B. (1886) **19**, 439 u. 2578; A. **247**, 80.

Durch diese Synthese ist gleichzeitig die Constitution des Coniins als α-Normalpropylpiperidin bewiesen.

Coniin entsteht ferner bei der Reduction des Conyrins oder α-Normalpropylpyridins mittelst Jodwasserstoffsäure (A. W. Hofmann[1]), sowie bei der Reduction des α-Coniceïns (A. W. Hofmann[2]) mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor. Endlich lässt sich auch das Conydrin oder Oxyconiin, $C_5H_9(OH)NC_3H_7$, in Coniin zurückverwandeln. Dasselbe giebt beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure das jodwasserstoffsaure Salz eines Monojodconiins, $C_8H_{16}JN.HJ$, und dieses wird durch Zinn und Salzsäure in Coniin übergeführt (A. W. Hofmann[3]).

Wasserhelle. ölige Flüssigkeit, von höchst durchdringendem, betäubendem Schierlingsgeruch. Siedepunkt 166 bis 167°. Spec. Gew. = 0,8626. Das natürlich vorkommende Coniin ist optisch activ, rechtsdrehend; das synthetisch erhaltene zeigt diese Eigenschaft nicht. Dasselbe wird aber durch fractionirte Krystallisation seines rechtsweinsauren Salzes in die rechtsdrehende und in die linksdrehende Modification übergeführt (Ladenburg[4]).

Secundäre Base. Das salzsaure Salz giebt, mit Zinkstaub destillirt, Conyrin oder α-Propylpyridin (A. W. Hofmann[5]). Die gleiche Umsetzung tritt ein beim Erhitzen des Coniins mit Chlorzink. Wird beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor in normales Octan umgewandelt. Giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure, Chromsäure oder Bromwasser Buttersäure [Blyth[6]), Grünzweig[7])]; wird durch Brom und Natronlauge in α- und γ-Coniceïn, $C_8H_{15}N$, übergeführt (A. W. Hofmann[8]). Aeusserst giftig. In kaltem Wasser in reichlicherem Maasse löslich als in warmem Wasser; daher trübt sich die wässerige Lösung beim Erwärmen. Leicht zersetzlich. (Vergl. auch Husemann-Hilger, Pflanzenstoffe, 2. Aufl., S. 913 ff.)

$C_8H_{17}N.HCl$. Rhombische Krystalle oder farblose Nadeln. Schmelzpunkt 203 bis 205° (des salzsauren Salzes der synthetisch erhaltenen Base); 217,5° (des gleichen Salzes des synthetisch gewonnenen, optisch activen und des natürlichen Coniins) (Ladenburg[9]).

$C_8H_{17}N.2HgCl_2$. Hellcitronengelber Niederschlag. Schmelzpunkt unter 100°.
$(C_8H_{17}N.HCl)_2PtCl_4$. Hellorangegelbe Krystalle.
$C_8H_{17}N.HBr$. Rhombische Krystalle. Schmelzpunkt 100°.
$C_8H_{17}N.HJ$. Grosse, flache, monokline Säulen.
$C_8H_{17}N.HJ.J_2$. Grosse Octaëder.
$(C_8H_{17}NHJ)_2CdJ_2$. Krystalle. Schmelzpunkt 117 bis 118° (Ladenburg).
$(C_8H_{17}N)_2C_2O_4H_2$. Warzen (Schorm[10]).
$C_8H_{17}N.C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Grosse rhombische Krystalle [Schorm[10]), Ladenburg[4])].

---

[1]) B. (1884) **17**, 831. — [2]) B. (1885) **18**, 12. — [3]) B. (1885) **18**, 21 u. 22. — [4]) B. (1886) **19**, 2582 u. A. **247**, 85. — [5]) B. (1884) **17**, 825. — [6]) A. **70**, 77. — [7]) A. **162**, 217 u. **168**, 118; vergl. auch Wischnegradsky, B. (1880) **13**, 2316. — [8]) B. (1885) **18**, 109. — [9]) B. (1886) **19**, 2579 u. 2582; A. **247**, 86. — [10]) B. (1881) **14**, 1765.

Nitrosoconiin, Azoconhydrin, $C_8H_{16}N.NO$. Als secundäre Base bildet Coniin eine Nitrosoverbindung [Wertheim[1]); vergl. auch A. W. Hofmann[2])].

Hellweingelbe, aromatisch riechende, ölige Flüssigkeit. Wird durch Salzsäuregas in Coniin zurückverwandelt; beim Erwärmen mit Phosphorsäureanhydrid zerfällt es in Stickstoff, Wasser und Conylen, C_8H_{14} (Wertheim).

Verbindungen des Coniins mit Alkoholradicalen.

Methylconiin, $C_8H_{16}N(CH_3)$. Entsteht bei der Destillation von Methyläthylconiin, $C_8H_{16}(C_2H_5)NCH_3.OH$; findet sich bisweilen im käuflichen Coniin [v. Planta und Kekulé[3]), 1854].

Flüssigkeit von coniinähnlichem Geruch. In Wasser wenig löslich.

Dimethylconiin, $C_{10}H_{21}N = C_8H_{15}N(CH_3)_2$.

Dimethylconylammoniumjodid, $C_8H_{16}N(CH_3)_2J$, entsteht aus Coniin und überschüssigem Jodmethyl (A. W. Hofmann[4]).

Das Jodür liefert, mit Silberoxyd entjodet, ein Hydroxyd, welches bei der Destillation — dem Verhalten der entsprechenden Piperidinverbindungen analog — Dimethylconiin, $C_8H_{15}N(CH_3)_2$, bildet. Flüchtige Base. Siedepunkt 182°.

$[(C_8H_{15}CH_3)CH_3N.HCl]_2PtCl_4$. Schwer lösliche Nadeln. Schmilzt bei 100° zu einer tieforangerothen Flüssigkeit (A. W. Hofmann).

Trimethylconylammoniumjodid, $C_8H_{15}N(CH_3)_3J$. (Trimethylconyliumjodid.) Durch Behandlung des Dimethylconiins mit Jodmethyl entstehend (A. W. Hofmann[5]).

Das aus dem Jodid ausgeschiedene Hydroxyd zerfällt beim Erhitzen in Dimethylconiin, Trimethylamin, Conylen, C_8H_{14}, und Holzgeist (A. W. Hofmann).

$(C_{11}H_{24}NCl)_2PtCl_4$. Glänzende Blättchen.

Aethylconiin, $C_8H_{16}N(C_2H_5)$. Aus dem Aethylconiinjodid durch Zersetzen mit Kalilauge erhalten (v. Planta und Kekulé[6]).

Flüchtiges, farbloses, stark lichtbrechendes Oel. Riecht coniinähnlich.

$(C_{10}H_{21}N.HCl)_2PtCl_4$. Gelbes Krystallpulver (v. Planta, Kekulé).

Methyläthylconiin, $C_{11}H_{25}NO = C_8H_{16}(C_2H_5)(CH_3)N.OH$. Zerfällt bei der Destillation in Methylconiin, Aethylen und Wasser (v. Planta und Kekulé).

$C_{11}H_{24}NCl + 3HgCl_2$. Krystallinischer Niederschlag.

$C_{11}H_{24}NCl + 2^1/_2 HgCl_2$.

$C_{11}H_{24}NCl.AuCl_3$. Schwefelgelber, allmälig krystallinisch werdender Niederschlag.

$(C_{11}H_{24}NCl)_2PtCl_4$. Gelbe Octaëder.

---

[1]) A. 123 157 u. 130, 269. — [2]) B. (1881) 14, 712. — [3]) A. 89, 144. — [4]) B. (1881) 14, 708, vgl. Michael, B. (1881) XIV, 2107. — [5]) B. (1881) 14, 709. — [6]) A. 89, 131.

Diäthylconiin. $C_8H_{16}(C_2H_5)_2N.OH$ (v. Planta, Kekulé[1]).
$[C_8H_{16}(C_2H_5)_2N.Cl]_2PtCl_4$.

Conyläthylalkin, $C_8H_{16}N.CH_2CH_2OH$, oder Aethoxylconiin. Aus Aethylenchlorhydrin und Coniin erhalten (Ladenburg[2]). Flüssigkeit. Siedepunkt 240 bis 242°.

Säurederivate des Coniins.

Benzoylconiin, $C_8H_{16}NCOC_6H_5$. Aus Benzoylchlorid und Coniin bei Gegenwart von Natronlauge (Schotten und Baum[3]).

Oel. Wird durch Kaliumpermanganat in Benzoylhomoconiinsäure, $C_8H_{16}O_2N.COC_6H_5$, übergeführt. Die daraus durch Erhitzen mit Salzsäure entstehende Homoconiinsäure, $C_8H_{17}O_2N$, kann wegen der in ihr enthaltenen grossen Anzahl von Wasserstoffatomen kein Piperidinderivat mehr sein, sondern muss eine offene Kohlenstoffkette enthalten, und besitzt wahrscheinlich die Zusammensetzung:

$$\begin{array}{l} NH_2.CH.CH_2.CH_2CH_2COOH \\ \quad\quad | \\ \quad CH_2CH_2CH_3 \end{array}$$

Es hat also bei der Bildung dieser Verbindung eine Sprengung des Pyridinkernes stattgefunden (Baum[4]). Gleichzeitig entsteht neben der Benzoylhomoconiinsäure auch das Benzoylderivat der Normal-α-Amidovaleriansäure, $C_5H_{11}O_2N$. Die Entstehung der normalen Amidovaleriansäure steht in vollem Einklange mit der durch die Synthese des Coniins bewiesenen Annahme, dass das Coniin das α-Normalpropylpiperidin ist.

Conylurethan, $C_8H_{16}.NCO_2C_2H_5$. Durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Coniin erhalten (Schotten[5]).

Wasserhelle Flüssigkeit, Siedepunkt 245°. Giebt, mit Phosphorsäureanhydrid erhitzt, Conylen, C_8H_{14}.

Mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 100° erhitzt, zerfällt das Conylurethan in Coniin, Kohlensäure und Chloräthyl (Schotten).

Mit rauchender Salpetersäure oxydirt, liefert das Conylurethan eine Säure von der Formel $C_7H_{14}NO_2CO_2C_2H_5$, welche beim Erhitzen mit Salzsäure unter Abspaltung von Chloräthyl und Kohlensäure in eine neue Säure, die Coniinsäure, $C_7H_{15}O_2N$, übergeht. Die Coniinsäure ist wahrscheinlich unter Sprengung des Pyridinkernes entstanden und enthält demnach eine offene Kohlenstoffkette (Schotten und Baum[6]).

Conylphenylharnstoff, $C_8H_{16}N.CONHC_6H_5$, aus Phenylisocyanat und Coniin (Gebhardt[7]).

---

[1]) A. 89, 140. — [2]) B. (1881) 14, 2409. — [3]) B. (1884) 17, 2549. — [4]) B. (1886) 19, 500. — [5]) B. (1882) 15, 1947. — [6]) B. (1882) 15, 1948; (1883) 16, 643; (1884) 17, 2548. — [7]) B. (1884) 17, 3041.

Conylphenylthioharnstoff, $C_8H_{16}N.CSNHC_6H_5$.

Seideglänzende Nadeln oder Prismen. Schmelzpunkt 88° (Gebhardt).

Conylenphtalaminsäure, $C_6H_4<{CO.N.C_8H_{16} \atop COOH}$. Aus Coniin und 'htalsäure (Piutti[1]).

Krystalle. Schmelzpunkt 155°. Beim Erhitzen ihres Coniinsalzes auf 210° bildet sich:

Conylenaminphtaleïn, $C_8H_4O_2(NC_8H_{16})_2$ (Piutti).

Amorphe Masse.

Substitutionsproducte des Coniins.

Conhydrin (Conydrin), $C_5H_8(OH)(C_3H_7)NH$, oder Oxyconiin. Von Wertheim[2]) im Schierlingssamen und in den Blüthen von *Conium maculatum* (1857) entdeckt. Näher untersucht von A. W. Hofmann[3]).

Die Base wird, wie das Coniin, aus dem Schierling gewonnen, und von dem beigemengten Coniin durch Abpressen nach starker Abkühlung und wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether, oder durch Destillation im Wasserstoffstrome getrennt.

Farblose, irisirende Blättchen. Schmelzpunkt 120,6°. Siedepunkt 224,5° bei 719,8 mm (Wertheim[4]).

Sublimirbar unter 100°. Zeigt dem Coniin ähnlichen, wenn auch schwächeren Geruch. Ziemlich leicht löslich in Wasser. Stark alkalisch.

Wird beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid oder mit Salzsäure in zwei isomere Basen, in α- und β-Coniceïn, übergeführt (A. W. Hofmann[5]). (Vergl. S. 179.)

Giebt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure Jodconiin, $C_8H_{15}JNH$, das durch Zinn und Salzsäure zu Coniin reducirt wird. Daraus ergiebt sich, dass das Conhydrin ein Oxyconiin ist (A. W. Hofmann[5]).

$(C_8H_{17}NO.HCl)_2PtCl_4$. Hyanzinthrothe, rhombische Krystalle.

Benzoylconhydrin. Krystalle. Schmelzpunkt 132° (Wertheim).

Aethylconhydrinjodid, $C_8H_{17}ONC_2H_5J$. Krystallinisch (Wertheim[4]).

Kali scheidet aus dem Jodür das freie Aethylconhydrin ab als ein allmälig krystallinisch erstarrendes Oel.

Diäthylconhydrinjodid, $C_8H_{16}ON(C_2H_5)_2J$. Kleine, diamantglänzende Krystalle.

Monojodconiin, $C_8H_{16}JN$. — Oel. — Das jodwasserstoffsaure Salz entsteht bei der Reduction des Conhydrins, $C_8H_{16}(OH)N$, mit Jodwasserstoffsäure (A. W. Hofmann[6]).

---

[1]) B. (1884) 17, 137. — [2]) A. 100, 328. — [3]) B. (1882) 15, 2314. — [4]) Jahresber. 1863, 435. — [5]) B. (1885) 18, 5 ff. — [6]) B. (1885) 18, 21 u. 22.

Die freie Base wandelt sich beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in das jodwasserstoffsaure Salz des α- und β-Coniceïns um.

$C_8H_{16}JNHJ$. Prismatische Krystalle.
$C_8H_{16}JNHCl$. Krystalle.
$(C_8H_{16}JNHCl)_2PtCl_4$.
$C_8H_{16}ClN.HCl$. Entsteht aus dem salzsauren Salze des Jodconiins und Chlorsilbers. Blätterige Krystalle.
$(C_8H_{16}ClNHCl)_2PtCl_4$. Gelbe Nadeln.

Dimethyloxyconiin, $C_8H_{15}(CH_3)_2NO$. Entsteht beim Erhitzen von γ-Coniceïn, $C_8H_{15}N$, mit Jodmethyl unter gleichzeitiger Aufnahme von Wasser (A. W. Hofmann[1]).

Farblose Flüssigkeit. Siedepunkt 225 bis 226°.

$C_{10}H_{21}NOHClAuCl_3$. Krystallinisch.

Tribromoxyconiin. Entsteht neben γ-Coniceïn bei der Einwirkung von Brom und Natriumhydroxyd auf Coniin (A. W. Hofmann[2]); ferner in gleicher Weise aus γ-Coniceïn.

Schweres Oel von durchdringendem Geruch. Wenig beständig. Wandelt sich leicht in Dibromoxyconiceïn um; geht, mit Zinn und Salzsäure behandelt, in γ-Coniceïn über.

13. α-Isopropylpiperidin, $C_5H_9[CH(CH_3)_2]NH$. Durch Reduction des α-Isopropylpyridins mit Natrium in alkoholischer Lösung erhalten (Ladenburg[3]).

Flüssigkeit. Dem Coniin ähnlich. Siedepunkt 159 bis 160°. Giftig.

$C_5H_{10}N(C_3H_7)HCl$. Schmelzpunkt 208 bis 210°.
$(C_5H_{10}NC_3H_7HCl)_2PtCl_4$. Schmelzpunkt 193,5°.
$C_5H_{10}NC_3H_7.HBr$. Schmelzpunkt 230 bis 233°.
$C_5H_{10}NC_3H_7.HJ$. Schmelzpunkt 242 bis 243°.
$C_8H_{17}N.CS.SH.NH.C_8H_{17}$. Krystallinisch. Schmelzpunkt 105°.
n-Methyl-α-isopropylpiperidin, $C_5H_9(C_3H_7)N.CH_3$. Flüssigkeit. Siedepunkt 165 bis 167°.

14. γ-Isopropylpiperidin, $C_5H_9[CH(CH_3)_2]NH$. Aus γ-Isopropylpyridin durch Reduction dargestellt (Ladenburg[4]).

Flüssigkeit. Siedepunkt 168 bis 171°.

$(C_5H_{10}(C_3H_7)N.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe Prismen. Schmelzpunkt 172°.

15. α-γ-Diäthylpiperidin, $C_5H_8(C_2H_5)_2NH$. Aus dem α-γ-Diäthylpyridin durch Reduction entstehend (Ladenburg[5]).

Flüssigkeit. Siedepunkt 174 bis 179°.

$[C_5H_9(C_2H_5)_2N.HCl_2].PtCl_4$. Blättchen. Schmelzpunkt 174°.

16. Symmetrisches Parpevolin, $C_5H_7(CH_3)_2(C_2H_5)NH$. Aethyllupetidin. Durch Reduction des symmetrischen Parvolins erhalten (Jaeckle[6]).

Flüssigkeit. Siedepunkt 165 bis 167° (bei 725 mm Druck).

$(C_9H_{19}NHCl)_2PtCl_4$. Orangefarbene Prismen.
$(C_9H_{19}N)_2H_2Cr_2O_7$. Prismen.

---

[1]) B. (1885) **18**, 119. — [2]) Ibid. — [3]) B. (1884) **17**, 772, 1676; (1885) **18**, 1587; A. **247**, 73. — [4]) A. **247**, 79. — [5]) A. **247**, 97. — [6]) A. **246**, 44.

17. Symmetrisches Propyllupetidin, $C_5H_7(CH_3)_2(C_3H_7)NH$. s Propyllutidin durch Reduction (Jaeckle[1]).

Farbloses Oel. Siedepunkt 178 bis 183° (bei 718,4 mm Druck).

$(C_{10}H_{21}N.HCl)_2PtCl_4$. Orangefarbene, lanzettartige Krystalle. Schmelzıkt 197°.

18. Symmetrisches Isobutyllupetidin, $C_5H_7(CH_3)_2(C_4H_9)NH$. ıs dem Isobutyllutidin durch Reduction (Jaeckle).

Flüssigkeit. Siedepunkt 196 bis 198° (bei 720 mm Druck).

$C_{11}H_{23}N.HCl$. Prismen. Schmelzpunkt 184°.

$C_{11}H_{23}N.HBr$. Prismen.

19. Symmetrisches Hexyllupetidin, $C_5H_7(CH_3)_2(C_6H_{13})NH$. ıs dem Hexyllutidin durch Reduction (Jaeckle).

Farbloses Oel. Siedepunkt 239 bis 242° (bei 715 mm Druck).

$C_{13}H_{27}N.HCl$. Weisse Prismen.

Acetonbasen.

Zu den Piperidinabkömmlingen ist auch eine Classe von Verbinıngen zu rechnen, welche durch Einwirkung von Ammoniak auf Aceton ler auf ein Gemisch von Aceton und einem Aldehyd, z. B. Acetaldehyd ler Benzaldehyd, sich bilden. Diese Verbindungen, welche sauerstoffıltig sind und den Charakter secundärer Basen besitzen, gehen bei der ınwirkung reducirender Mittel in Alkine über. Diese letzteren Verndungen aber sind insofern von besonderem Interesse, als sie mit ıuren sich zu Alkeïnen vereinigen, welche eine derjenigen des Atropins nliche physiologische Wirkung zeigen. Die Acetonbasen sind von ›intz zuerst entdeckt und später von E. Fischer eingehend unter:ht worden. Aus diesen Untersuchungen ergiebt sich, dass die Bilıg dieser Verbindungen folgendermaassen verläuft. Der Bildung der rher gehörigen Basen geht die Entstehung des Diacetonamins voran:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + HCH_2.COCH_3 + NH_3 = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C \\ | \\ CH_3 \end{matrix}\!\!<\!\!\begin{matrix} NH_2 \\ CH_2.COCH_3 \end{matrix} + H_2O$$

Das Diacetonamin setzt sich aber mit einem Molecül eines Aldeles, z. B. Acetaldehyd, folgendermaassen um:

$$\begin{matrix} & CO & \\ H_2C & & CH_2H \\ | & & \\ (CH_3)_2C & & \\ & N & \\ & HH & \end{matrix} + CO.H.CH_3 = \begin{matrix} & CO & \\ H_2C & & CH_2 \\ | & & | \\ (CH_3)_2C & & CH.CH_3 \\ & N & \\ & H & \end{matrix} + H_2O,$$

[1]) A. 246, 46.

d. h. es entsteht ein Trimethyl-γ-ketopiperidin oder das Vinyldiacetonamin.

Lässt man jedoch noch ein Molecül Aceton auf das Diacetonamin einwirken, so entsteht ein Tetramethyl-γ-ketopiperidin, das Triacetonamin:

$$\begin{array}{ccc} & CO & \\ H_2C & & CH_2H \\ | & & \\ (CH_3)_2C & & \\ & N & \\ & HH & \end{array} + CO(CH_3)_2 = \begin{array}{ccc} & CO & \\ H_2C & & CH_2 \\ | & & | \\ (CH_3)_2C & & C(CH_3)_2 \\ & N & \\ & H & \end{array} + H_2O.$$

Diese ketonartigen Verbindungen werden durch Natriumamalgam zu Alkinen reducirt; das Tetramethyl-γ-ketopiperidin giebt z. B. das folgende Alkin:

$$\begin{array}{ccc} & C<^{H}_{OH} & \\ H_2C & & CH_2 \\ (CH_3)_2C & & C(CH_3)_2 \\ & NH & \end{array}$$

und in diesen Verbindungen kann nun wiederum durch Einwirkung von Säuren der Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch Säurereste unter Bildung von Alkeïnen ersetzt werden. Endlich können die Alkine bei der Einwirkung wasserentziehender Mittel Wasser abspalten und in sauerstofffreie Basen, die Acetonine, oder Abkömmlinge eines Tetrahydropyridins übergehen (s. S. 181 f.).

Das auf solche Weise aus dem Vinyldiacetonamin entstehende Vinylacetonin würde z. B. folgende Zusammensetzung besitzen:

$$\begin{array}{ccc} & CH & \\ H_2C & & CH \\ (CH_3)_2C & & C<^{H}_{CH_3} \\ & N & \\ & H & \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{ccc} & CH & \\ HC & & CH_2 \\ (CH_3)_2C & & C<^{H}_{CH_3} \\ & NH & \end{array}$$

Eine Bestätigung dieser Ansicht von der Constitution der Acetonbasen ist darin zu sehen, dass das Triacetonamin bei der Oxydation in eine zweibasische Säure mit der gleichen Anzahl von Kohlenstoffatomen, die Imidodimethylessigdimethylpropionsäure, $C_9H_{17}NO_4$, übergeführt wird (Heintz[1]). Diese Säure zerfällt aber beim Erhitzen unter Bildung von Amidoisobuttersäure, $NH_2.C(CH_3)_2.COOH$. Da nun diese Säure eine

[1]) A. 198, 69.

fene Kohlenstoffkette enthält, so ist anzunehmen, dass dasselbe auch hon bei der ersteren Säure der Fall ist, und dass diese sich unter prengung des Piperidinringes gebildet hat, und folgende Constitution esitzt:

$$NH\genfrac{}{}{0pt}{}{<C(CH_3)_2.CH_2.COOH}{<C(CH_3)_2.COOH}.$$

Mit dieser Formel lassen sich die oben angeführten Bildungsweisen ler Acetonbasen in ungezwungener Weise reimen.

Vinyldiacetonamin, $C_5H_6NO(CH_3)_3$. α-α'-Trimethyl-γ-keto-piperidin (die Constitution siehe oben).

Entsteht, neben Triacetonamin, beim Behandeln von Aceton mit Ammoniak, in Gegenwart von Aldehyd (Heintz[1]); ferner aus oxalsaurem Diacetonamin, beim Kochen mit Aldehyd (Heintz), oder mit Paraldehyd E. Fischer[2]).

Flüssigkeit. Siedepunkt 199 bis 200°. Erstarrt bei —15° krystalliisch und schmilzt bei + 27°. Zerfliesst rasch an der Luft. Bei der Reduction mit Natriumamalgam entsteht Vinyldiacetonalkamin, $C_8H_{17}NO$ E. Fischer[3]).

$(C_8H_{15}NO.HCl)_2PtCl_4 + 3H_2O$. Flache kurze Prismen.
$(C_8H_{15}NO)_2H_2SO_4$. Mikroskopische Nadeln.
$(C_8H_{15}NO)_2C_2H_2O_4$.
$(C_8H_{15}NO)_4.(C_2H_2O_4)_3$. Weisse Masse.
Vinyldiacetonamin-Triacetonamin-Chloroplatinat, $(C_8H_{15}NO$ $HCl + C_9H_{17}NO.HCl).PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Krystalle.

Jodtrimethylpiperidin, $C_8H_{16}NJ$.

Beim Erhitzen von jodwasserstoffsaurem Vinyldiacetonin, $_8H_{15}N.HJ$, mit rauchender Jodwasserstoffsäure erhalten (E. Fischer[4]). Vergl. S. 181.)

Schöne, farblose, rectanguläre Prismen (E. Fischer). Schmelzunkt 60°.

$C_8H_{16}JN.HJ$.

Vinyldiacetonalkamin (oder -alkin), $C_5H_7N(CH_3)_3$: OH. α-α'-Triethyl-γ-oxypiperidin. Entsteht bei der Reduction von Vinyldiacetonnin, $C_8H_{15}NO$, mit Natriumamalgam (E. Fischer[5]).

Weisse Krystalle. In Wasser und Alkohol leicht löslich. Schmelzunkt 123°. Grösstentheils unzersetzt destillirbar. Mit concentrirter hwefelsäure erwärmt, spaltet das Vinyldiacetonamin 1 Mol. Wasser und geht in Vinyldiacetonin, $C_8H_{17}NO$, über (E. Fischer). iehe S. 181.)

Benzaldiacetonamin, $C_5H_6NO(CH_3)_2C_6H_5$. α-Dimethyl-α'-phenyl-ketopiperidin.

---

[1]) A. 178, 326; 189, 214; 191, 122. — [2]) B. (1884) 17, 1793. — [3]) B. (1883) , 2236. — [4]) B. (1884) 17, 1796. — [5]) B. (1884) 17, 1794.

Entsteht beim Kochen einer Lösung von saurem, oxalsaurem Diacetonamin, $C_6H_{13}NO \, . \, C_2H_2O_4$, mit Alkohol und Benzaldehyd [Heintz [1]), E. Fischer [2])].

Farblose Tafeln. Schmelzpunkt 62 bis 63°.

$C_{13}H_{17}NO \, . \, HCl$. Krystalldrusen oder Krusten.
$(C_{13}H_{17}NO \, . \, HCl)_2PtCl_4$.
$C_{13}H_{17}NO \, . \, HNO_3 + 2\frac{1}{2}H_2O$ (?).
$(C_{13}H_{17}NO)_2H_2SO_4$.
$(C_{13}H_{17}NO)_2C_2H_2O_4$. Weisse Blättchen.

Benzaldiacetonalkamin (oder -alkin), $C_5H_7N(CH_3)_2(C_6H_5) \, . \, OH$. α-Dimethyl-α'-phenyl-γ-oxypiperidin.

Entsteht bei der Reduction von Benzaldiacetonamin, $C_{13}H_{17}NO$, in saurer Lösung durch Natriumamalgam, neben anderen nicht weiter untersuchten Verbindungen. Das Benzaldiacetonalkin wird als salzsaures Salz aus alkoholisch-ätherischer Lösung ausgefällt (E. Fischer [3])).

Farbloses Oel. Wird beim Erhitzen mit Schwefelsäure in Benzaldiacetonin umgewandelt (s. S. 180).

$C_{13}H_{19}NO \, . \, HCl$. Kleine, in Alkohol schwer lösliche Krystalle.

Triacetonamin, $C_5H_5NO(CH_3)_4 + H_2O$. α-α'-Tetramethyl-γ-ketopiperidin. Entsteht bei der Einwirkung von Ammoniak auf Aceton in der Wärme (Heintz [4]); daneben bildet sich Dehydrotriacetonamin, $C_9H_{15}N$ (Heintz [5]). (Oel; Siedepunkt 158°; vergl. Canzoneri und Spica, Gazz. chim. ital. 14, 342 u. 15, 1.) Ferner beim Kochen von Aceton mit einer Lösung von Diacetonamin (Heintz [4]).

Grosse, quadratische, rhombische Tafeln oder Nadeln. Schmelzpunkt 58° (wasserfrei 39,6°). Schwach ammoniakalisch, campherartig riechend. Secundäre Base. Beim Erhitzen von Triacetonamin mit Salzsäure entstehen Diacetonamin und Aceton. Mit rauchender Salzsäure auf 160° erhitzt, erhält man Dehydropentacetonamin, $C_{15}H_{23}N$ (Heintz [6]). Bei der Reduction mit Natriumamalgam liefert das Triacetonamin einen secundären Alkohol, das Triacetonalkin, $C_9H_{19}NO$ (Heintz). (Siehe S. 215.)

$C_9H_{17}NO \, . \, HCl$. Prismen.
$(C_9H_{17}NO \, . \, HCl)_2PtCl_4 + 3H_2O$. Goldgelbe Nadeln.
$(C_9H_{17}NO)_2H_2CrO_4$. Kleine, hellgelbe Krystalle.
$(C_9H_{17}NO)_2 \, . \, H_2Cr_2O_7$. Orangerothe Prismen.
$(C_9H_{17}NO)_2 \, . \, C_2H_2O_4$. Nadeln.
$C_9H_{17}NO \, . \, C_2H_2O_4$. Trikline Tafeln.
$(C_9H_{17}NO)_2H_2SO_4$. Rhombische Prismen.
$C_9H_{17}NO \, . \, HNO_3$. Schief-rhombische Krystalle.
$(C_9H_{17}NO)_2 \, . \, C_4H_6O_6$. Rhombische oder sechsseitige Tafeln.
$(C_9H_{17}NO) \, . \, C_4H_6O_6$. Schief-rhombische Prismen oder Nadeln.

Nitrosotriacetonamin, $C_9H_{16}ONNO$ (Heintz [7]).

Lange, hellgelbe Nadeln. Schmelzpunkt 72 bis 73°.

---

[1]) A. 193, 62. — [2]) B. (1883) 16, 2237 u. (1884) 17, 1796. — [3]) Ibid. — [4]) A. 178, 305. — [5]) A. 174, 166; 183, 276. — [6]) A. 181, 70. — [7]) A. 185, 1; 187, 233.

Beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure wird Triacetonamin rückgebildet.

Beim Erhitzen des Nitrosotriacetonamins mit concentrirter Natronuge wird der Körper glatt gespalten in Stickstoff und Phoron (Heintz):

$$C_9H_{16}ONNO = C_9H_{14}O + N_2 + H_2O.$$

Triacetonalkamin (oder -alkin), $C_5H_6N(CH_3)_4.OH$. α-α'-Tetraethyl-γ-oxypiperidin.

Entsteht bei der Reduction von Triacetonamin durch Natriumamalgam ı saurer Lösung [Heintz[1]), E. Fischer[2])].

Rhombische oder sechseckige Tafeln. Schmelzpunkt 128,5°. Löslich ı Wasser. Geht beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure in eine auerstofffreie Base, das Triacetonin, $C_9H_{17}N$, über (s. S. 181).

$C_9H_{19}NO.HCl$. Nadeln oder quadratische Tafeln.
$(C_9H_{19}NO.HCl)_2PtCl_4$.
Triacetonamin-Triacetonalkamin-Chloroplatinat, $(C_9H_{19}NO HCl + C_9H_{17}NO.HCl) + PtCl_4$. Rhombische Tafeln.

Triacetonmethylalkamin, $C_5H_5(CH_3)_4(OH).NCH_3$. Entsteht us Triacetonalkamin, $C_9H_{19}NO$, und Jodmethyl (E. Fischer[3]).

Farblose, feine Blättchen. Schmelzpunkt 74°.

Triacetonalkamin verbindet sich mit Mandelsäure zu einem mydriaisch wirkenden Alkaloïd, das unter den gleichen Bedingungen wie die 'ropeïne sich bildet (vergl. S. 170 f.).

Pseudotriacetonalkin, $C_9H_{19}NO$ oder $(C_8H_{16}NO)_2$ (?). Als lebenproduct bei der Darstellung des Triacetonalkamins entstehend Heintz[4]), E. Fischer[5])].

Monojodtetramethylpiperidin, $C_9H_{18}NJ$. Bildet sich beim rhitzen von jodwasserstoffsaurem Triacetonin, $C_9H_{17}N.HJ$, mit der ierfachen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure während 6 Stunden uf 150° (E. Fischer[6]).

Farblose Tafeln. Schmelzpunkt 90° (E. Fischer).

Mehrkernige Verbindungen.

Eine grosse Anzahl von Pyridinabkömmlingen ist bekannt, welche ıtstehen, indem entweder zwei Pyridinkerne sich durch einfache Binıng mit einander vereinigen, oder indem ein Pyridinkern sich mit einem ler mit mehreren Benzolkernen, unter einfacher oder mehrfacher Verıttung der Kohlenstoffatome, verbindet. Es entstehen so 1) die Dipydyle, $C_5H_4N.C_5H_4N$, und Homologe; 2) die Phenylpyridine, C_5H_4N C_6H_5, und ihre Derivate; und 3) die Verbindungen der Chinolinreihe ı weiteren Sinne (Derivate des Chinolins und Isochinolins, der Naphtoinoline, der Phenanthroline und der Acridine).

1) A. 183, 303. — 2) B. (1884) 17, 1788. — 3) B. (1883) 16, 1605. — 4) A. 3, 308. — 5) B. (1884) 17, 1792. — 6) Ibid. 1791.

I. Dipyridyle und Derivate.

Die Basen der Pyridinreihe, $C_nH_{2n-5}.N$, können sich bei der Einwirkung von metallischem Natrium in Dipyridyle, $C_{2n}H_{4n-12}N_2$, umwandeln, indem aus zwei Molecülen der ersteren Verbindungen zwei Wasserstoffatome austreten, und durch die so frei gewordenen zwei Valenzen zweier Kohlenstoffatome die Verbindung der beiden Pyridinreste erfolgt. Dipyridyle entstehen ferner durch Abspaltung von Kohlensäure aus den Dipyridylcarbonsäuren, sowie durch trockene Destillation der Pyridinsulfosäure oder der pyridincarbonsauren Salze. Die Dipyridyle sind tertiäre, zweisäurige Basen.

Die Dipyridylcarbonsäuren werden dargestellt durch Oxydation der synthetisch erhaltenen Phenanthroline.

Die Verbindungen der Dipyridylreihe zeigen im Allgemeinen noch die Eigenschaften der Pyridinderivate. Sie sind starke Basen, soweit nicht durch den Eintritt negativer Gruppen diese Eigenschaften abgeschwächt sind, und sie können durch Aufnahme von Wasserstoff in Hydrodipyridyle übergeführt werden.

1. Dipyridyle. Je nach der Stellung der die Verbindung der zwei Pyridinreste vermittelnden Kohlenstoffatome zu dem Stickstoffatom des gleichen Pyridinkernes (α-, β- oder γ-) können verschiedene (im Ganzen sechs) isomere Dipyridyle, $C_5H_4N.C_5H_4N$, entstehen. Es sind bisher fünf isomere Dipyridyle von der Formel $C_{10}H_8N_2$ bekannt.

α-α'-Dipyridyl, $C_5H_4N.C_5H_4N$. Wird erhalten bei der trockenen Destillation von picolinsaurem Kupfer (Blau [1]).

Krystallinisch. Schmelzpunkt 70°. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln. Stark basisch.

$C_{10}H_8N_2.2HCl.PtCl_4$.

α-β-Dipyridyl, $\begin{array}{l}C_5H_4N\\ |\\ C_5H_4N\end{array}$. Wird erhalten durch Destillation des α-β-dipyridyldicarbonsauren Calciums mit Kalk (Zd. H. Skraup und H. Vortmann [2]).

Pyridinähnlich riechende Flüssigkeit. Siedepunkt 287 bis 289°.

$C_{10}H_8N_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$. Hellgelbe Nädelchen. Schmelzpunkt 149,5°.

$(C_{10}H_8N_2 2HCl)PtCl_4 + \frac{1}{2}H_2O$.

β-β-Dipyridyl, $\begin{array}{l}C_5H_4N\\ |\\ C_5H_4N\end{array}$ (Metadipyridyl). Entsteht bei der trockenen Destillation der Metadipyridyldicarbonsäure, $C_{10}H_6N_2(COOH)_2$, oder ihres Kalksalzes (Zd. H. Skraup und H. Vortmann [3]); ferner bei der Destillation von Pyridinsulfosäure (Leone und Oliveri [4]) (neben Pyridin).

---

[1]) B. (1888) 21, 1077. — [2]) M. 3, 599. — [3]) M. 4, 590; B. (1883) 16, 2521. — [4]) Gazz. chim. ital. 15, 274; B. (1885) 18, R. 664.

Flüssigkeit. Erstarrt in Berührung mit entwässertem Kalium-
ırbonat zu grossen, tafelartigen Krystallen, die sehr hygroskopisch sind
ad schnell wieder zerfliessen. Schmelzpunkt 68° (Leone und Oliveri).
iedepunkt 291 bis 292° (bei 736 mm Druck).

Bildet bei der Oxydation Nicotinsäure. Giebt reducirt Hexa-
ydro-m-Dipyridyl.

Das salzsaure Metadipyridyl bildet leicht lösliche, lange, weisse
rismen.

$C_{10}H_8N_2[C_6H_2(NO_2)_3OH]_2$. Lichtgelbe Prismen. Schmelzpunkt 232°.
$C_{10}H_8N_2 2HCl PtCl_4$. Orangegelber, feinpulveriger Niederschlag.

γ-γ-Dipyridyl, $C_5H_4N.C_5H_4N + 2H_2O$. Entsteht neben Dipyridin,
$_{10}H_{10}N_2$ (s. S. 219), beim Erhitzen von Pyridin mit Natrium [Anderson [1]),
. Weidel und M. Russo [2])]:

$$2C_5H_5N = H_2 + (C_5H_4N)_2.$$

Lange Nadeln. Schmelzpunkt der wasserhaltigen Verbindung 73°,
›r wasserfreien 114°. Siedepunkt 304,8° (corr.). In Alkohol, Benzol
ad Chloroform leicht löslich, in kaltem Wasser kaum löslich, dagegen
emlich leicht löslich in heissem. Zieht sehr begierig Wasser aus der
uft an.

In der salzsauren Lösung wird durch Ferrocyankalium ein schnell
ich blau färbender Niederschlag hervorgerufen, der von siedendem
Vasser mit purpurrother Farbe gelöst wird. Durch Ferricyankalium
rerden schwefelgelbe Prismen ausgeschieden (Anderson).

Zweisäurige, starke Base (tertiäres Diamin); geht bei der Oxyda-
ion in Isonicotinsäure über; wird durch Zinn und Salzsäure zu Hexa-
ıydrodipyridyl oder Isonicotin reducirt.

$C_{10}H_8N_2 . 2HCl$. Farblose, durchsichtige Säulen.
$C_{10}H_8N_2 . 2HCl + ZnCl_2$. Kleine prismatische Krystalle oder lange,
'eisse Nadeln.
$C_{10}H_8N_2 . 2HCl + HgCl_2$ (Weidel, Russo). Tafeln oder Blätter.
$C_{10}H_8N_2 . 2HCl + PtCl_4$. Lichtgelber, krystallinischer Niederschlag.
$C_{10}H_8N_2 . 2HNO_3$. Farblose, stark glänzende, rhombische Prismen.
:hmelzpunkt 256°.
$C_{10}H_8N_2 . (HNO_3 . AgNO_3)_2$. Glänzende Nadeln.
$C_{10}H_8N_2 . H_2SO_4 + 2H_2O$. Farblose, monokline Prismen.
Dimethyldipyridyljodid, $C_{10}H_8N_2 . (CH_3J)_2$. Gelbrothe, grosse,
änzende, monokline Krystalle. Färbt sich auf Zusatz von Kalilauge oder
lberoxyd erst intensiv blau, dann violett [vergl. Oechsner de Coninck,
›mpt. rend. 103, 62 u. B. (1886) 19, R. 702].
$C_{10}H_8N_2 . (C_2H_5J)_2$. Glänzende, nadelförmige Krystalle.
$C_{10}H_8N_2(C_2H_5Cl)_2 + PtCl_4$. Kleine, rothe Nadeln.
Dibromdipyridyl, $C_{10}H_6Br_2N_2$. Abgeplattete Nadeln.

Ein fünftes Dipyridyl, $C_{10}H_8N_2$, entsteht beim Hindurchleiten von
ridin durch rothglühende Glasröhren (Roth [3]).

---

[1]) A. 154, 274. — [2]) M. 3, 850 ff. — [3]) B. (1886) 19, 360.

Flüssigkeit. Siedepunkt 280 bis 282°. Die Base ist noch nicht weiter untersucht und ist es daher unentschieden, ob die Base mit einem der anderen Dipyridyle identisch oder isomer ist.

Dipicolin (Parapicolin), $C_6H_6N.C_6H_6N$ oder $(C_6H_7N)_2$ (?). Picolin wird in gleicher Weise wie das Pyridin bei der Einwirkung von Natrium in ein Dipicolin umgewandelt (Anderson[1]). Die Analysen der wenig untersuchten Base lassen es unentschieden, ob hier eine dem Dipyridyl homologe Base oder eine um zwei Wasserstoffatome reichere Verbindung entstanden ist.

Blassgelbe, ölige Flüssigkeit. Siedepunkt 310 bis 320°.

$C_{12}H_{14}N_2.(CH_3J)_2$? Gelbes Pulver.
$C_{12}H_{14}N_2.(CH_3Cl)_2PtCl_4$?
$C_{12}H_{14}N_2(CH_3J)_2.J6$?
Bromdipicolin, $C_{12}H_{13}Br.N.2HBr$? (Ramsay[2]).

Dilutidin, $C_7H_8N.C_7H_8N$ oder $(C_7H_9N)_2$ (?). Aus β-Lutidin (β-Aethylpyridin) und Natrium, aber noch nicht in reinem Zustande erhalten (Williams[3]). Auch hier muss es daher vorläufig unentschieden bleiben, ob die erste oder die zweite Formel richtig ist.

2. Dipyridylcarbonsäuren.

Die Dipyridylcarbonsäuren zeigen die Eigenschaften der Pyridincarbonsäuren. Sie verbinden sich gleichzeitig mit Basen und mit Säuren. Ferner spalten sie beim Erhitzen leicht Kohlensäure wie jene ab; und zwar gehen dabei die Dipyridyldicarbonsäuren in Monocarbonsäuren, die letzteren aber in Dipyridyle über.

α-β-Dipyridylmonocarbonsäure, $\begin{array}{l} C_5H_4N \\ | \\ C_5H_3N.COOH \end{array}$. Entsteht beim Erhitzen der Dipyridyldicarbonsäure (Skraup und Vortmann[4]).

Zarte weisse Nadeln. Schmelzpunkt 182,5 bis 184°.

In Wasser und Alkohol löslich. Die wässerige Lösung wird durch Eisenvitriol nicht verändert.

$Ca(A)_2 + 2H_2O$. Lange, glänzende Nadeln.
$AgA + \frac{1}{2}H_2O$.

α-β-Dipyridyldicarbonsäure, $\begin{array}{l} C_5H_3N.COOH \\ | \\ C_5H_3N.COOH \end{array}$. Entsteht bei der Oxydation des Phenanthrolins, $C_{12}H_8N_2$ (s. u.) mit Kaliumpermanganat (Skraup und Vortmann[5]).

Grosse, farblose, tafelartige Krystalle. Schmelzpunkt 217° (214°). In Wasser und Alkohol löslich.

---

[1]) Transact. of the Royal Soc. of Edinb. 21, 4, 571 u. A. 105, 344. — [2]) Jahresb. 1878, 440. — [3]) Chem. News 44, 307; B. (1882) 15, R. 373. — [4]) M. 3, 597. — [5]) M. 3, 587.

Die wässerige und alkoholische Lösung der Säure wird durch Eisenvitriol blutroth gefärbt.

Beim Erhitzen der Dipyridyldicarbonsäure wird ein Molecül Kohlensäure abgespalten und Dipyridylmonocarbonsäure, $C_{10}H_7N_2COOH$, gebildet. Beim Erhitzen mit Aetzkalk entsteht α-β-Dipyridyl, $C_{10}H_8N_2$. Zweibasische Säure. Verbindet sich auch noch mit anderen Säuren.

K_2A. Blendendweisse Kryställchen.
KHA + $^1/_2$ H_2O. Prismen.
CaA + 3 H_2O. Durchsichtige, glänzende Krystalle.
BaA + $1^1/_2$ H_2O. Körnige Krystalle.
CuA + 3 H_2O. Grünlichblaue, feinkörnige Krystalle.
Ag_2A. Weisses Pulver.
AgHA + 4 H_2O. Weisse, büschelförmig angeordnete Nädelchen.
$C_{10}H_6(COOH)_2N_2 . 2HCl$. Durchsichtige Prismen.
$C_{10}H_6(COOH)_2N_2 . 2HCl . PtCl_4$ + 6 H_2O. Gelbe Prismen.
$C_{10}H_6(COOH)_2N_2 . 2HCl . PtCl_4$ + 3 H_2O. Orangerothe, rhombische Täfelchen.

β-β-Dipyridyldicarbonsäure, $\begin{array}{l} C_5H_3N.COOH \\ | \\ C_5H_3N.COOH \end{array}$ + $^1/_2$ H_2O (Metadipyridyldicarbonsäure). Aus dem Pseudophenanthrolin, $C_{12}H_8N_2$ (siehe unten), durch Oxydation (Skraup und Vortmann [1]).

Dicke Prismen. Schmelzpunkt 213°. In Wasser und Alkohol löslich. Die wässerige Lösung wird durch Eisenvitriol dunkelorangegelb gefärbt.

Beim Erhitzen mit Aetzkalk entsteht Metadipyridyl, $C_{10}H_8N_2$ (Skraup und Vortmann).

K_2A + 5 H_2O. Flache Tafeln.
KHA + 2 H_2O. Dünne Prismen.
CaA + 5 H_2O. Nadeln.
Ag_2A + $^1/_2$ H_2O. Schwer lösliche Blättchen.
CuA + $3^1/_2$ H_2O. Kleine, mikroskopische Körnchen.
$C_{10}H_6(COOH)_2N_2$ + HCl + H_2O. Wasserhelle Prismen.
$[C_{10}H_6(COOH)_2N_2HCl]_2 . PtCl_4$. Orangegelbe, schimmernde Blättchen.

Hydroderivate der Dipyridylverbindungen.

Die Dipyridyle zeigen wie das Pyridin die Eigenschaft, Wasserstoff aufnehmen zu können, und dabei in Verbindungen der Piperidinreihe überzugehen.

Ein besonderes Interesse beanspruchen die letzteren Verbindungen deswegen, weil das Nicotin die gleiche empirische Zusammensetzung wie die Hexahydrodipyridyle besitzt.

[1]) M. 4, 583.

1. Dihydrodipyridyle.

Dipyridin, $C_{10}H_{10}N_2$. Entsteht bei der Einwirkung von Natrium auf Pyridin neben Dipyridyl, $C_{10}H_8N_2$ [Anderson[1]), Weidel und Russo[2])].

Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Siedepunkt 286 bis 290° (bei 735 mm Druck).

$C_{10}H_{10}N_2 . 2HCl + PtCl_4$. Eigelber, undeutlich krystallinischer Niederschlag.

Isodipyridin, $(C_5H_5N)_2$. Entsteht neben Dipyridin beim Erhitzen von Pyridin mit Natrium (Anderson, Ramsay[3]).

Flüssig. Siedepunkt 295 bis 305°. In Wasser unlöslich.

$C_{10}H_{10}N_2 . 2HCl . PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag.
$C_{10}H_{10}N_2 . (CH_3J)_2$. Rothes Pulver.
$C_{10}H_{10}N_2(CH_3Cl)_2 . PtCl_4$.

Diisopyridin, $C_{10}H_{10}N_2$ (?). Das Diisopyridin ist wegen seiner Beziehungen zum Nicotin (dem Alkaloid der Tabakblätter) von Interesse.

Entsteht bei der Oxydation des Nicotins, $C_{10}H_{14}N_2$, mit Ferricyankalium und Kalihydrat (Cahours und Etard[4]), und beim Erhitzen des Nicotins mit Selen neben Hydrocollidin (s. S. 162).

Ferner beim Erhitzen von Thiotetrapyridin, $C_{20}H_{18}N_4S$ (siehe S. 225), mit fein vertheiltem Kupfer (Cahours und Etard).

Farblose Flüssigkeit. Siedepunkt 274 bis 275°. Optisch inactiv. Bräunt sich wie Nicotin an Luft und Licht. Zeigt charakteristischen Geruch nach Champignons. In heissem Wasser ist das Diisopyridin nur sehr wenig löslich, leichter dagegen in Alkohol. Die salzsaure Lösung des Diisopyridins färbt sich, mit Eisenchlorid gekocht, allmälig intensiv orangeroth.

$C_{10}H_{10}N_2 . HCl . HgCl_2$. Seideglänzende, grünlich schimmernde Blättchen.
$(C_{10}H_{10}N_2 . HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Braunrothe Tafeln.
$(C_{10}H_{10}N_2)_2 3HCy . FeCy_3 + 2H_2O$. Braungrüne, glänzende Nadeln.

Dibenzyldipyridin, $\begin{array}{l}C_5H_5NC_7H_7\\ |\\ C_5H_5NC_7H_7\end{array}$ (?). Bildet sich bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf das Benzylpyridylammoniumchlorid, $C_5H_5N . C_7H_7Cl$ (A. W. Hofmann[5]).

Farblose Nadeln. Wird durch Silbernitrat wieder in die ursprüngliche Base zurückverwandelt.

---

1) Jahresb. 1878, 440; A. 154, 274. — 2) M. 3, 880. — 3) Jahresb. 187[illegible], 440. — 4) Bull. soc. chim. 34, 452; C. r. 90, 294; Jahresb. 1880, 951. — 5) [illegible] (1881) 14, 1504.

2. Tetrahydrodicollidin, $C_{16}H_{26}N_2=(C_8H_{13}N)_2$. Bildet sich bei längerer Einwirkung von Salzsäure auf den Dihydrocollidindicarbonsäureäther (Hantzsch [1]) (vgl. S. 164).

Flüssigkeit. Siedepunkt 255 bis 260°. Schwache Base.

$C_{16}H_{26}N_2 . HJ$.
$C_{16}H_{26}N_2 . 2HCl . PtCl_4$.

3. Hexahydrodipyridyle.

Die Hexahydrodipyridyle entstehen durch Reduction der Dipyridyle nach der Ladenburg'schen Methode. Sie sind isomer mit dem Nicotin, dessen Zusammensetzung noch nicht völlig aufgeklärt ist, während die Constitution der anderen Hexahydrodipyridyle auf Grund ihrer Entstehungsweisen — bis auf die Frage der Vertheilung der sechs an die Dipyridyle angelagerten Wasserstoffatome — als bekannt angenommen werden darf.

Hexahydro-β-β-Dipyridyl (Nicotidin), $C_{10}H_{14}N_2$. Wird erhalten bei der Reduction des β-β-Dipyridyls mit Zinn und Salzsäure (Skraup und Vortmann [2]).

Hellgelbes, dickes Oel. Siedepunkt 287 bis 289°. In Wasser und Alkohol löslich. Stark alkalisch. Zeigt narkotischen Geruch, der Schierlingspflanze ähnlich. Stark giftig. Das Pikrat schmilzt bei 202 bis 203°.

$C_{10}H_{14}N_2 . 2HCl . PtCl_4$. Orangerothe, krystallinische Masse.

Hexahydro-γ-γ-Dipyridyl (Isonicotin), $C_{10}H_{14}N_2$. Entsteht bei der Reduction des γ-γ-Dipyridyls mit Zinn und Salzsäure (Weidel und Russo [3]). Bildet sich als Nebenproduct auch bei der Einwirkung von Natrium auf Pyridin.

Farblose, feine Nadeln. Schmelzpunkt 78°. Siedepunkt 260°. In Wasser, Alkohol, Holzgeist u. s. w. sehr leicht löslich.

Wird bei der Oxydation in Isonicotinsäure übergeführt.

Schwaches Gift; wirkt viel weniger energisch als Nicotin.

Die Salze des Isonicotins sind zerfliesslich und krystallisiren nur schwierig aus concentrirten Lösungen.

$C_{10}H_{14}N_2 . 2HNO_3$. Prismatische, farblose Nadeln.
$C_{10}H_{14}N_2 . 2HCl + PtCl_4$. Glänzende, lichtorangegelbe Blätter.
$2C_{10}H_{14}N_2 + 4HCl + 3HgCl_2$. Blätter; ziemlich leicht löslich.

Dimethylisonicotinjodür, $C_{10}H_{14}N_2 . 2CH_3J$. Monokline, prismatische, gelbliche Krystalle.

Nicotin, $C_{10}H_{14}N_2$. Das Nicotin wurde im Jahre 1828 von Posselt und Reimann [4]) aus dem Tabak isolirt, nachdem schon Vauquelin [5]) 1809 die Anwesenheit einer flüchtigen, scharfen Verbindung im Tabak beobachtet hatte. Von Melsens [6]) wurde für das

[1]) A. 215, 1 ff.; B. (1882) 15, R. 2915. — [2]) M. 4, 597. — [3]) M. 3, 867. — [4]) Magaz. f. Pharm. 24, 138. — [5]) Ann. chim. phys. 71, 139. — [6]) Ann. chim. phys. [3] 9, 465.

Nicotin die Formel C_5H_7N (in alter Schreibweise $C_{10}H_7N$) aufgestellt; von Barral[1]) aber auf Grund der Dampfdichtebestimmung die verdoppelte Formel $C_{10}H_{14}N_2$ als richtig erkannt.

Das Nicotin findet sich, an Aepfelsäure gebunden, in den Blättern und Samen der verschiedenen Nicotianaarten, *Nicotiana Tabacum*, *glutinosa*, *macrophylla* und *rustica*.

Zur Gewinnung des Nicotins wird der wässerige oder schwach salzsaure bez. schwefelsaure Auszug der Tabaksblätter eingedampft und mit Kalk destillirt. Das übergegangene Nicotin wird zu seiner Reinigung in das Oxalat übergeführt, aus diesem die Base durch Aetzkali wieder frei gemacht, mit Aether ausgeschüttelt und schliesslich durch Destillation gereinigt (vergl. Husemann-Hilger, Pflanzenstoffe, 2. Aufl., S. 1164).

Farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem, scharfem, tabakähnlichem Geruch. Im Wasserstoffstrome unzersetzt destillirbar. Siedepunkt 240 bis 242° (uncorr.) (Laiblin[2]); 247° (corr.) (Landolt[3]). Mischt sich mit Wasser unter Erwärmung und Contraction; während das specifische Gewicht des reinen Nicotins = 1,0111 (bei 15°) ist, steigt dasselbe bei vermehrtem Wasserzusatze, bis bei einer Mischung von 100 Theilen Nicotin mit 50 Theilen Wasser das specifische Gewicht = 1,04 wird, um bei noch weiterem Hinzufügen von Wasser wieder zu sinken (Skalweit[4]). Die Lösung reagirt alkalisch. Starke, tertiäre, zweisäurige Base [Kekulé und Planta[5]), Stahlschmidt[6])]. Optisch activ, linksdrehend.

Das salzsaure, essigsaure und schwefelsaure Salz ist rechtsdrehend (Schwebel[7]). Sehr starkes Gift; etwa 16 mal giftiger, als das Coniin (vergl. Husemann-Hilger, Pflanzenstoffe, 2. Aufl., S. 1171). An der Luft sich bräunend. Spaltet, mit festem Aetznatron erhitzt, Ammoniak ab. Giebt, mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure (Huber[8]) oder mit Salpetersäure (Weidel[9]) oder mit Kaliumpermanganat (Laiblin[10]) oxydirt, Nicotinsäure. Wird durch Ferricyankalium in Diisopyridin, $C_{10}H_{10}N_2$, übergeführt (Cahours und Etard[11]); durch Quecksilberoxyd bei 240° zu Oxytrinicotin (s. S. 225) oxydirt (Etard[12]). Erleidet beim Hindurchleiten durch glühende Röhren tiefgehende Zersetzung unter Bildung von Pyridin und den homologen Basen Picolin und Collidin (β-Propylpyridin) (Cahours und Etard[11]). Ebenso finden sich alle Basen der Pyridinreihe vom Pyridin aufwärts bis zum Rubidin in dem Tabaksrauch (in vorwiegender Menge Collidin) [Vohl und Eulenburg[13]), Kissling[14])].

Wird beim Erhitzen mit Schwefel in Thiotetrapyridin, $C_{20}H_{18}N_4S$ (s. S. 225), übergeführt (Cahours und Etard[15]). Beim Erhitzen mit Selen

---

[1]) Ann. chim. phys. [3] **20**, 345. — [2]) B. (1877) **10**, 2136. — [3]) A. **189**, 318 u. B. (1876) **9**, 909. — [4]) B. (1881) **14**, 1809. — [5]) A. **87**, 2. — [6]) A. **90**, 222. — [7]) B. (1882) **15**, 2850. — [8]) A. **141**, 271; B. (1870) **3**, 849. — [9]) A. **165**, 328. — [10]) B. (1877) **10**, 2136. — [11]) C. R. **90**, 275; **92**, 1079. — [12]) C. R. **97**, 1218. — [13]) Arch. Pharm. [2] **147**, 130 ff. — [14]) Dingl. Journ. **244**, 64 ff. und 234 ff.; B. (1882) **15**, R. 1771. — [15]) C. R. **88**, 999.

bildet sich Hydrocollidin, $C_8H_{13}N$ (Cahours und Etard[1]). Jodwasserstoffsäure und Phosphor reduciren das Nicotin zu Hydronicotin, $C_{10}H_{16}N_2$ (Etard[2]); durch Natrium in alkoholischer Lösung wird Nicotin in Dipiperidyl, $C_5H_{10}N \cdot C_5H_{10}N$, umgewandelt (Liebrecht[3]). Spaltet beim Erhitzen mit Salzsäure oder mit Jodwasserstoff keine Alkylgruppen ab; es kann das Nicotin mithin keine an Stickstoff gebundene Methylgruppen enthalten [Laiblin[4]), Andreoni[5])].

Die verschiedenen zur Bestimmung des Nicotins im Tabak vorgeschlagenen Methoden gründen sich alle auf die Ausscheidung der Base durch ein Alkali, Destillation des Nicotins und Titration desselben vermittelst Schwefelsäure [Schlössing[6]), Kissling[7]), Skalweit[8])].

Die Constitution des Nicotins ist noch nicht völlig aufgeklärt. Folgende Punkte sind aber durch die bisher vorliegenden Versuche bereits festgestellt.

Da das Nicotin, dessen Zugehörigkeit zur Pyridinreihe durch verschiedene Umsetzungen erwiesen ist (s. oben), eine zweisäurige, tertiäre Base ist und die empirische Formel $C_{10}H_{14}N_2$ besitzt, so muss man annehmen, dass in dem Nicotin, ähnlich wie in den Dipyridylen, zwei Pyridinkerne mit einander und zwar durch einfache Bindung verknüpft sind, so dass das Nicotin ein Derivat eines Dipyridyls, und zwar ein Hexahydrodipyridyl, $C_5H_4N \cdot C_5H_4N \cdot H_6$, ist. Diese Ansicht wird dadurch gestützt, dass das Nicotidin und das Isonicotin, welche beide Basen durch Reduction von Dipyridylen erhalten werden, in physiologischer Hinsicht grosse Aehnlichkeit mit dem Nicotin zeigen. Da ferner das Nicotin bei der Oxydation unter den verschiedensten Bedingungen immer nur Nicotinsäure liefert, so ergiebt sich, dass wenigstens der eine Pyridinkern vermittelst eines in der β-Stellung zum Stickstoff befindlichen Kohlenstoffatomes mit dem zweiten Pyridinkern verbunden sein muss; es fragt sich dann nur weiter, in welcher Stellung dasjenige Kohlenstoffatom des zweiten Pyridinkerns sich befindet, mittelst dessen der zweite Kern mit dem ersten sich verbunden hat; es sind hier drei Möglichkeiten denkbar: es kann entweder das α-, das β- oder das γ-Kohlenstoffatom die Verbindung vermitteln, so dass danach das Nicotin ein Abkömmling eines β-α-, β-β- oder β-γ-Dipyridyls, $C_5H_4N \cdot C_5H_4N$, sein müsste. Von vornherein könnte die Annahme, dass dem Nicotin ein β-β-Dipyridyl zu Grunde liege, am wahrscheinlichsten erscheinen, da immer nur Nicotinsäure, aber niemals Picolinsäure oder Isonicotinsäure unter den Oxydationsproducten beobachtet worden ist. Indessen wäre es auch denkbar, dass in dem einen Pyridinkerne zwar ein Kohlenstoffatom in der β-Stellung, in dem anderen aber ein solches in der α- oder γ-Stellung die Verbindung der beiden Pyridinkerne vermittle;

---

1) C. R. 92, 1079; B. (1881) 14, R. 1444. — 2) C. R. 97, 1218; B. (1884) 17, R. 26. — 3) B. (1885) 18, 2969; (1886) 19, 2587. — 4) A. 196, 129. — 5) Gazz. chim. ital. 9, 169 u. B. (1879) 12, 1698. — 6) Jahresb. 1847 und 1848, 613. — 7) Repert. anal. Ch. 1881, 165. — 8) Zeitschr. analyt. Ch. 20, 514.

dass aber bei der Oxydation des Nicotins deswegen niemals Picolinsäure oder Isonicotinsäure erhalten wurde, weil derjenige Pyridinkern, welcher zur Bildung dieser Säuren Veranlassung geben könnte, durch die stattgehabte Reduction derartig verändert worden ist, dass er durch Oxydationsmittel sofort völlig zerstört wird. Diese Frage steht indessen im engsten Zusammenhange mit der Frage nach der Vertheilung der sechs Wasserstoffatome auf die beiden Pyridinkerne, und in Bezug hierauf steht nur fest, dass die Wasserstoffanlagerung jedenfalls nicht an die Stickstoffatome stattgefunden hat, da das Nicotin eine zweifach tertiäre Base ist; es müssen mithin die sechs Wasserstoffatome sich lediglich auf die Kohlenstoffatome des Pyridinkernes und des Benzolringes vertheilt haben. Die weitere Untersuchung muss erst lehren, wie diese Vertheilung erfolgt ist [Liebrecht [1]); vergl. dagegen Andreoni (s. S. 223, Anm. 5) und Wischnegradsky [2])].

$C_{10}H_{14}N_2 . 2HCl$. Lange Fasern. Rechtsdrehend.
$C_{10}H_{14}N_2 . 2HCl . PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag.
$C_{10}H_{14}N_2 . 2HCl . PtCl_2$. Rothe, rhombische Säulen.
$C_{10}H_{14}N_2 . 4HCl PtCl_2$. Pomeranzengelber, krystallinischer Niederschlag.
$C_{10}H_{14}N_2 . HgCl_2$. — $C_{10}H_{14}N_2 . 3HgCl_2$. Farblose, rhombische Krystalle.
$C_{10}H_{14}N_2 . HCl . 4HgCl_2$. Nadeln. — $C_{10}H_{14}N_2 . 2HgCl_2 . Hg(CN)_2$. Prismen.
$C_{10}H_{14}N_2 . 2HCl . ZnCl_2 + 4H_2O$. Glänzende Tafeln oder Säulen.
$C_{10}H_{14}N_2 . 2HCl . CdCl_2 + 2H_2O$. Nadeln.
$C_{10}H_{14}N_2 . 2HJ$. Nadeln.
$C_{10}H_{14}N_2 . 2HJ HgJ_2$. Gelbe Prismen.
$C_{10}H_{14}N_2 . HgJ_2$. Farblose Blättchen.
$C_{10}H_{14}N_2 . ZnJ_2$. Blassgelbe Krystalle.
$2(C_{10}H_{14}N_2) . AgNO_3$. Prismen.
$C_{10}H_{14}N_2 . AgNO_3$. Prismen.
$C_{10}H_{14}N_2 . (CH_3J)_2$ (Stahlschmidt [3]).
$C_{10}H_{14}N_2(CH_3 . OH)_2$. Nicht krystallinisch.
$C_{10}H_{14}N_2(CH_3Cl)_2 . 2AuCl_3$. Hellgelber Niederschlag.
$C_{10}H_{14}N_2(CH_3Cl)_2 . PtCl_4$. Gelbes, krystallinisches Pulver.
$C_{10}H_{14}N_2(CH_3Cl)_2 . 4HgCl_2$.
$C_{10}H_{14}N_2(CH_3J)_3$. Glänzende Krystalle.
$C_{10}H_{14}N_2(C_2H_5 . OH)_2$.
$C_{10}H_{14}N_2(C_2H_5 . Cl)_2 . 3HgCl_2$.
$C_{10}H_{14}N_2(C_5H_{11} . OH)_2$.

Benzoylnicotinchlorid, $C_{10}H_{14}N_2(C_6H_5COCl)_2$. Krystallinisch (Will [4]).

Nicotintrijodid, $C_{10}H_{14}N_2HJ_3$. Durch directe Einwirkung von Jod auf die wässerige Lösung des Nicotins entstehend [Wertheim [5]), Huber [6])].

Rubinrothe, im auffallenden Lichte dunkelblau schillernde Nadeln. Schmelzpunkt 100°.

$C_{10}H_{14}N_2HCl . HJ_3$ (?). Hellrubinrothe Blättchen.

---

[1]) B. (1886) **19**, 2587. — [2]) B. (1880) **13**, 2315. — [3]) A. **90**, 218. — [4]) A. **118**, 206. — [5]) Zeitschr. f. Chem. 1863, 397. — [6]) A. **131**, 257.

Dibromnicotin, $C_{10}H_{12}Br_2N_2$. Bei der Einwirkung von Brom auf Nicotin entsteht zunächst eine in morgenrothen Prismen krystallisirende Verbindung von der Zusammensetzung $C_{10}H_{12}Br_2N_2 . HBr . Br_2$ (Huber [1]), oder $C_{10}H_{10}Br_4N_2 . HBr$ (Cahours und Etard [2]). Diese Verbindung wird durch Natronlauge oder Ammoniak (Laiblin [3]) in Dibromnicotin umgewandelt.

Seideglänzende Nadeln. Giebt oxydirt Nicotinsäure.

$C_{10}H_{12}Br_2N_2 . 2HBr$. Nadeln.
$C_{10}H_{12}Br_2N_2 . HBr$. Syrup.

Nicotintetrabromid, $C_{10}H_{14}N_2Br_4$. Aus Nicotin bei der Einwirkung von Brom in concentrirter, wässeriger Lösung entstehend (Cahours und Etard).

Gelbrothe Nadeln.

Oxytrinicotin, $(C_{10}H_9N_2)_3O_2$ (?). Quecksilberoxyd oxydirt das Nicotin beim Erhitzen auf 240° zu Oxytrinicotin (Etard [4]).

Brauner, flockiger Niederschlag.

$(C_{10}H_9N_2)_3O_2 . 2HCl . PtCl_4 + 8H_2O$.

Thiotetrapyridin, $C_{20}H_{18}N_4S\left(\begin{matrix} C_5H_5N—C_5H_4N \\ C_5H_5N—C_5H_4N \end{matrix} > S ?\right)$. Di-Dipyridyl-Sulfür? Wird erhalten beim Erhitzen von Nicotin mit Schwefel auf 150 bis 155° (Cahours und Etard [5]).

Schwefelgelbe, monokline (?) Prismen. Schmelzpunkt 155°. In Wasser unlöslich, in Benzol und Aether nur wenig löslich. Beim Erhitzen des Thiotetrapyridins entweicht Schwefelwasserstoff. Beim Erhitzen mit fein vertheiltem Kupfer liefert es Diisopyridin (Cahours und Etard).

Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure entstehen Schwefelsäure und Nicotinsäure.

$C_{20}H_{18}N_4S . 2HCl$. Feine Nadeln.
$C_{20}H_{18}N_4S . HCl . HgCl_2$. Mikrokrystallinischer Niederschlag.
$C_{20}H_{18}N_4S . 2HCl . PtCl_4$. Gelber, amorpher Niederschlag.

Ein Homologes des Nicotins ist endlich das Coniceïdin, $C_{16}H_{26}N_2$. Entsteht beim Erhitzen des Oxyconiceïns, $C_8H_{15}NO$ (s. S. 180) für sich oder mit alkoholischem Kali (A. W. Hofmann [6]).

Farblose Nadeln. Schmelzpunkt 55 bis 56°. Siedepunkt über 300°.

4. Höher hydrirte Dipyridyle.

Die Hexahydrodipyridyle vermögen beim Behandeln mit reducirenden Mitteln noch mehr Wasserstoff aufzunehmen und können schliesslich

---

[1]) A. 131, 257. — [2]) C. R. 90, 1315. — [3]) B. (1880) 13, 1212. — [4]) C. R. 97, 1218; B. (1884) 17, R. 26. — [5]) C. R. 90, 740; Bull. soc. chim. 34, 452. — [6]) B. (1885) 18, 126.

unter Anlagerung von noch sechs Wasserstoffatomen in Dipiperidyle, secundäre Basen, umgewandelt werden. Zur Ausführung dieser Reduction bedient man sich gleichfalls zweckmässig der Ladenburg'schen Methode.

Dihydronicotin, $C_{10}H_{16}N_2$. Nicotin wird beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor in ein Dihydronicotin übergeführt (Etard[1]).

Flüssigkeit. Siedepunkt 263 bis 264°. Optisch activ; linksdrehend.

$C_{10}H_{16}N_2 . 2HCl . PtCl_4 + H_2O$.

Dipiperidyl, $C_5H_{10}N . C_5H_{10}N$. Wird aus Nicotin durch Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung erhalten (Liebrecht[2]).

Farblose Flüssigkeit von piperidinähnlichem Geruch. Siedepunkt 250 bis 252°. Starke, secundäre, zweisäurige Base. Optisch activ; linksdrehend. Erstarrt in einer Mischung von fester Kohlensäure und Aether. Schwach wirkendes Gift.

$C_{10}H_{20}N_2(HCl)_2 . PtCl_4$. Dunkelrothe Krystalle. Schmelzpunkt 202 bis 203°.
$C_{10}H_{20}N_2 . 2HCl . 2AuCl_3$. Gelbe Blättchen. Schmelzpunkt 131 bis 132°.
$C_{10}H_{20}N_2 . 2HCl . 5HgCl_2$. Täfelchen.
$C_{10}H_{20}N_2 . 2HJ . 2J_2$. Braune Nadeln.
$C_{10}H_{20}N_2(CH_3 . Cl)_2 . PtCl_4$. Dunkelrothe Krystalle.
$C_{10}H_{19}(CH_3)N_2 . (CH_3 . Cl)_2PtCl_4$. Gelbrothe Krystalle.
Dimethyldipiperidyl, $C_{10}H_{18}(CH_3)_2N_2$. Leichtflüssiges Oel.
$C_{10}H_{18}(CH_3)_2N_2 . 2HCl . 2HgCl_2$. Kleine Krystalle.
Trimethyldipiperidyl, $C_{10}H_{17}(CH_3)_3N_2$. Gelbes Oel.
Dinitrosodipiperidyl, $C_5H_9N . (NO) . C_5H_9N . (NO)$. Flüssigkeit.

Diacetyldipiperidyl, $\begin{array}{l} C_5H_9N(C_2H_3O) \\ | \\ C_5H_9N(C_2H_3O) \end{array}$. Oelige, gelb gefärbte Flüssigkeit. Siedepunkt 400 bis 410°.

II. Phenylpyridine und Derivate.

1. Phenylpyridine.

Unter Phenylpyridinen versteht man Pyridinderivate, die entstanden sind, indem ein oder mehrere Wasserstoffatome des Pyridinkerns durch die Phenylgruppe ersetzt worden sind.

Die der Theorie nach möglichen isomeren drei Phenylpyridine sind sämmtlich bekannt.

Dieselben entstehen beim Erhitzen der Phenylpyridincarbonsäuren unter Kohlensäureabspaltung. Ausserdem kann ein Phenylpyridin (die β-Verbindung) synthetisch aus dem Pyrrol und Benzalchlorid gewonnen werden (s. unten).

---

[1]) C. R. 97, 1218; B. (1884) 17, R. 26. — [2]) B. (1885) 18, 2969; (1886) 19, 2587.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat werden die Phenyl-
ridine unter völliger Zerstörung des Benzolkernes in Pyridinmono-
rbonsäuren übergeführt.

Mit Natrium in alkoholischer Lösung reducirt, entstehen Phenylpipe-
linbasen.

α-Phenylpyridin, $C_5H_4N.C_6H_5$. Entsteht bei der Destillation
r α-Phenylpyridindicarbonsäure, $C_{11}H_7N(COOH)_2$, mit Aetzkalk (neben
Phenylpyridinketon) (Skraup und Cobenzl [1]).

Schwach gelb gefärbte, angenehm riechende Flüssigkeit. Siedepunkt
8,5 bis 270,5°. In Wasser nicht löslich, löslich in Alkohol und Aether.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht Picolinsäure
kraup und Cobenzl).

$(C_5H_4N.C_6H_5.HCl)_2.PtCl_4$. Hellorangegelbe, feine Nädelchen.
α-Phenylpyridin-Pikrat. Gelbe Nädelchen. Schmelzpunkt 169
172°.

α-α'-Diphenylpyridin, $C_5H_3N(C_6H_5)_2$. Entsteht beim Erhitzen
r Diphenylpyridincarbonsäure mit Kalk (Paal und Strasser [2]). Lange,
nzende Nadeln oder Spiesse. Schmelzpunkt 81 bis 82°. Unzersetzt
stillirbar. Das salzsaure Salz zerfällt beim Eindampfen der wässerigen
sung fast vollständig. Wird durch Natrium in alkoholischer Lösung
Diphenylpiperidin reducirt.

$[C_5H_3(C_6H_5)_2N.HCl]_2.PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln. Schmelzpunkt 205°.
$C_5H_3(C_6H_5)_2N.HCl.AuCl_3$. Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 201 bis 202°.
$C_5H_3(C_6H_5)_2NCH_3J$. Grosse, farblose Nadeln. Schmelzpunkt 203°.

β-Phenylpyridin, $C_5H_4N.C_6H_5$. Bildet sich bei der Destillation
r β-Phenylpyridindicarbonsäure mit Aetzkalk (Skraup und Cobenzl [3]);
rner bei der Einwirkung von Benzalchlorid und Natriumalkoholat auf
rrol (Ciamician und Silber [4]). Die Reaction verläuft nach folgender
leichung:

```
βHC—CHβ'                              CHβ'
 ||   ||                         βHC⁄  ╲C.C6H5
αHC  CHα'   + C6H5CHCl2  =          ||     |
  ╲ ⁄                            αHC╲  ⁄CHα' + 2HCl,
   N                                  N
   H
```

h. der Rest $\equiv C.C_6H_5$ tritt in die β-(Meta-)Stellung zum Stickstoff-
om zwischen zwei Kohlenstoffatome des Pyrrols ein, indem die doppelte
ndung zwischen denselben gelöst wird, und darauf der nun sechs-
iederige Ring sich wieder schliesst (Ciamician und Silber) (vergl.
ch S. 46 und 47).

[1]) M. 4, 473. — [2]) B. (1887) 20, 2764. — [3]) M. 4, 456. — [4]) B. (1887)
192.

Farbloses Oel. Siedepunkt 269 bis 270°. In Wasser nicht löslich. Bei der Oxydation liefert das β-Phenylpyridin Nicotinsäure (Skraup und Cobenzl).

β-Phenylpyridin-Pikrat. Weiche, lichtgelbe Nadeln. Schmelzpunkt 161 bis 163,5° (Skraup und Cobenzl).
$(C_{11}H_9NHCl)_2PtCl_4 + 3H_2O$. Lichtorangegelbe Nadeln.

γ-Phenylpyridin, $C_5H_4N(C_6H_5)$. Entsteht aus γ-Phenylpyridintetracarbonsäure, $C_5(C_6H_5)N.(COOH)_4$, bei der Destillation mit Kalk (Hantzsch[1]).

Blendendweisse Krystalle. Schmelzpunkt 77 bis 78°. Siedepunkt 274 bis 275° (Hantzsch). In Wasser ziemlich reichlich löslich.

Sehr beständig gegen Oxydationsmittel. Wird von Chromsäure nicht angegriffen (Hantzsch). Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht Isonicotinsäure. Wird durch Natrium in alkoholischer Lösung zu γ-Phenylpiperidin, $C_6H_5.C_5H_{10}N$, reducirt (Bally[2]).

$(C_5H_4.NC_6H_5.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallwasserfrei.
Pikrinsaures γ-Phenylpyridin. Feine gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 195 bis 196°. Durch Schwerlöslichkeit ausgezeichnet.
$(C_{11}H_9N)_2H_2Cr_2O_7$. Orangefarbene Nadeln. Schmelzpunkt 155°.

Symmetrisches Phenyllutidin, $C_5H_2N(CH_3)_2.C_6H_5$. α-α'-Dimethyl-γ-Phenylpyridin. Diese Base bildet sich bei der Destillation des phenyllutidinsauren Kaliums, $C_5N(CH_3)_2(C_6H_5)(COOK_2)$, mit Kalk (Bally[3]).

Abgeplattete Prismen. Schmelzpunkt 54,5 bis 55°. Siedepunkt 287° (bei 731 mm Druck).

Wird durch Natrium in alkoholischer Lösung zu γ-Phenyllupetidin reducirt.

$C_6H_5.C_5H_2(CH_3)_2N.HCl + 3H_2O$. Feine filzige Nadeln.
$[C_6H_5.C_5H_2(CH_3)_2NHCl]_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Orangefarbene Nadeln.
$C_6H_5.C_5H_2(CH_3)_2.NHNO_3$. Nadelförmige Krystalle. Schmelzpunkt 177°.
Pikrat. Schmelzpunkt 222°.
$C_6H_5.C_5H_2(CH_3)_2.NCH_3J$. Körnige Krystalle.

2. Carbonsäuren der Phenylpyridine.

Durch Ersetzung von Wasserstoffatomen der Phenylpyridine durch Carboxylgruppen entstehen die Phenylpyridincarbonsäuren. Dieselben können die Carboxylgruppen entweder im Pyridinkern oder im Benzolkern oder gleichzeitig in beiden Kernen enthalten. Es sind Mono-, Di- und Tetracarbonsäuren der Phenylpyridine bekannt. Die Mono-

[1]) B. (1884) 17, 1518. — [2]) B. (1887) 20, 2590. — [3]) Ibid. 2591.

carbonsäuren entstehen aus den Dicarbonsäuren durch Abspaltung von Kohlensäure. Die Phenylpyridincarbonsäuren können auf synthetischem Wege und durch Oxydation der Naphtochinoline gewonnen werden.

1) In ganz analoger Weise wie mit den Aldehyden der Fettreihe vereinigt sich der Acetessigester bei Gegenwart von Ammoniak auch mit Benzaldehyd zu einem Hydrophenyllutidindicarbonsäureäthylester:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ COOC_2H_5\,.\,CHH\ CH.O\ CHH\,.\,COOC_2H_5 \\ |\qquad\qquad | \\ CH_3\,.\,CO + N + CO\,.\,CH_3 \\ HHH \end{array}$$

$$= \begin{array}{c} C_6H_5 \\ C \\ COOC_2H_5.HC \quad CH.COOC_2H_5 \\ CH_3.C \quad C.CH_3 \\ N \end{array} + 3H_2O.$$

Dieser Ester wird durch Oxydation in den γ-Phenyllutidindicarbonsäureester, $C_6H_5.C_5N(CH_3)_2(COOC_2H_5)_2$, übergeführt. Da der letztere durch weitere Oxydation in eine Phenylpyridintetracarbonsäure und diese unter Abspaltung von Kohlensäure in γ-Phenylpyridin umgewandelt werden kann, so ergiebt sich hieraus die γ-Stellung der Phenylgruppe in dem Pyridinkern und die Richtigkeit der angeführten Bildungsgleichung (Hantzsch).

2) Ferner wird eine Phenylpyridincarbonsäure (oder Reductionsproducte derselben) erhalten bei der Einwirkung von Ammoniak auf Diphenacylmalonsäure oder Diphenacylessigsäure (Paal und Strasser, s. S. 234).

3) Die Naphtochinoline, $C_{13}H_9N$, werden bei der Oxydation in Säuren mit der gleichen Anzahl von Kohlenstoffatomen, d. h. in Phenylpyridindicarbonsäuren übergeführt. Es findet hierbei eine Sprengung des einen Benzolkernes in folgender Weise statt:

N giebt: COOH COOH N

α-Naphtochinolin α-Phenylpyridindicarbonsäure

β-Naphtochinolin (Skraup). giebt: β-Phenylpyridindicarbonsäure

I. Monocarbonsäuren der Phenylpyridine.

α-α'-Diphenylpyridin-γ-carbonsäure, $C_5H_2N(C_6H_5)_2COOH$. Das Ammoniumsalz der α-α'-Diphenyldihydropyridin-γ-carbonsäure, $C_5H_4N(C_6H_5)_2COOH$, geht beim Erhitzen bis zum Schmelzen (270°) unter Abspaltung von Wasserstoffatomen und unter Entweichen von Ammoniak in Diphenylpyridincarbonsäure über. Die gleiche Säure entsteht ferner beim Erhitzen der Diphenacylmalonsäure, $(C_6H_5COCH_2)_2C(COOH)_2$, oder der Diphenacylessigsäure, $(C_6H_5COCH_2)_2CHCOOH$, mit alkoholischem Ammoniak auf 120° (Paal und Strasser[1]) neben Diphenylpiperidincarbonsäure (vergl. S. 234).

Nadeln oder Prismen. Sublimirbar. Schmelzpunkt 275°. Löslich in Alkohol und Eisessig. Gegen Oxydationsmittel sehr beständig. Geht beim Erhitzen mit Kalk in α-α'-Diphenylpyridin über.

Ag A.

Die Verbindungen dieser Säure mit anderen Säuren sind sehr unbeständig.

β-Phenylpyridinmonocarbonsäure, $C_5H_4N . C_6H_4COOH$. Pyridyl-benzoësäure. Beim Erhitzen der β-Phenylpyridindicarbonsäure, $C_5H_3(COOH)N . C_6H_4COOH$ (s. S. 232), wird ein Molecül Kohlensäure aus dem Pyridinreste abgespalten und es entsteht Pyridylbenzoësäure (Skraup und Cobenzl[2]).

Weiche, weisse Krystallfäden oder spröde Nadeln. Schmelzpunkt 185°. Unzersetzt destillirbar. Die wässerige Lösung der β-Phenylpyridinmonocarbonsäure wird durch Eisenvitriol nicht verändert, von Eisenchlorid bräunlichgelb gefärbt.

Bei der Oxydation mit Chromsäure geht die β-Phenylpyridinmonocarbonsäure in Nicotinsäure über. Es findet hierbei also ein vollständiger Zerfall des Benzolkernes der β-Phenylpyridinmonocarbonsäure statt und es ergiebt sich hieraus, dass in dieser Säure die Carboxylgruppe in dem

---

[1]) B. (1887) 20, 2761. — [2]) M. 4, 451.

Benzolkern sich befindet, da, falls dieselbe in dem Pyridinkerne stände, hier eine Pyridindicarbonsäure erhalten werden müsste.

$Ca(A)_2 + 2\,H_2O$. Feine, lange, seideglänzende Nadeln.
$Cu(A)_2$. Lichtröthlichviolette, krystallinische Masse.

II. Phenylpyridinpolycarbonsäuren.

Von der grossen Anzahl von Phenylpyridindicarbonsäuren, welche die Theorie voraussieht und die entstehen können, indem die beiden Carboxylgruppen entweder in den Benzolkern oder in den Pyridinkern oder in beide Reste gleichzeitig eintreten, sind bis jetzt erst zwei Isomere bekannt, in welchen eine Carboxylgruppe in dem Benzolkern und eine solche in dem Pyridinkern sich befindet. Beide Isomere verhalten sich insofern verschieden, als die eine, die β-Phenylpyridindicarbonsäure, beim Erhitzen zunächst in eine Phenylpyridinmonocarbonsäure übergeht, während aus der α-Säure eine Monocarbonsäure nicht erhalten wird. Ferner ist eine Phenylpyridintetracarbonsäure und der Aethyläther einer Phenyllutidindicarbonsäure auf synthetischem Wege gewonnen, in welchen beiden Säuren die Carboxylgruppen in dem Pyridinkern sich finden.

α-Phenylpyridindicarbonsäure, $\begin{array}{l} C_5H_3N.CO_2H \\ | \\ C_6H_4.CO_2H \end{array}$. Bildet sich bei der Oxydation des α-Naphtochinolins, $C_{13}H_9N$, mit Kaliumpermanganat (Skraup und Cobenzl[1]) (s. S. 229).

Kreideweisse, undeutliche Kryställchen. Beim Erhitzen von 200° ab sich immer dunkler blau färbend; schmilzt ungefähr von 230 bis 235° und zersetzt sich. Löslich in Wasser und Alkohol. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid schwach röthlich gefärbt, durch Eisenvitriol nicht verändert.

Bei der Destillation der α-Phenylpyridindicarbonsäure mit Aetzkalk entsteht α-Phenylpyridin, $C_5H_4N.C_6H_5$, und α-Phenylpyridinketon, $\begin{array}{l} C_5H_3N \\ | \\ C_6H_4 \end{array} > CO$ (s. unten).

CaA. Kleine Täfelchen.
$CuA + 4H_2O$. Violette Krystalle.
$Ag_2A + 1\frac{1}{2}H_2O$.
$C_{13}H_9NO_4.HCl$. Weisse Krystallkrusten.
$(C_{13}H_9NO_4.HCl)_2PtCl_4 + 3H_2O$. Orangegelbe, glänzende Blätter.

α-Dibromphenylpyridindicarbonsäure, $C_{13}H_7Br_2NO_4$. Entsteht durch Einwirkung von Brom auf Phenylpyridindicarbonsäure (Skraup und Cobenzl[2]).

Lichtgelbe, krystallinische Körner. Schmelzpunkt 204 bis 205°.

[1]) M. 4, 463. — [2]) M. 4, 469.

α-Phenylpyridinketon, $\begin{matrix} C_5H_3N \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} > CO$. Bildet sich bei der Destillation von α-Phenylpyridindicarbonsäure mit Aetzkalk neben α-Phenylpyridin (Skraup und Cobenzl[1]).

Grosse, schwefelgelbe Blättchen. Schmelzpunkt 140 bis 142°. Siedepunkt 315°. Besitzt obstartigen Geruch.

$(C_{12}H_7ON.HCl)_2.PtCl_4$. Hellorangegelbe Prismen.
Pikrat. Hellgelbe Täfelchen. Schmelzpunkt 195 bis 199°.

β-Phenylpyridindicarbonsäure, $\begin{matrix} C_5H_3N.COOH \\ | \\ C_6H_4.COOH \end{matrix} + H_2O$. Entsteht bei der Oxydation von β-Naphtochinolin, $C_{13}H_9N$, mit Kaliumpermanganat (Skraup und Cobenzl[2]) (s. S. 230).

Farblose, zackige, unregelmässige Krystalle (aus Wasser) oder wasserklare Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt 207°. In Wasser löslich, ebenso in Alkohol.

Die wässerige Lösung der Säure wird durch Eisenvitriol orangeroth gefärbt.

Beim Erhitzen geht die β-Phenylpyridindicarbonsäure unter Abspaltung von Kohlensäure in Pyridylbenzoësäure, $C_5H_4N.C_6H_4.COOH$, über.

$K_2A + 3H_2O$. Mikroskopische Blättchen.
$KHA + 2H_2O$. Mikroskopische Blättchen.
$CaA + 3H_2O$. Glänzende Prismen.
$BaA + 4\frac{1}{2}H_2O$. Mikroskopische Täfelchen.
$AgHA + H_2A$. Kleine, dicke Blättchen.
$CuA + 4H_2O$. Lichtgrüner, krystallinischer Niederschlag.
$CuA + Cu(HA)_2$. Lichtviolette Krystalle.
$C_{13}H_9NO_4.HCl$. Wasserklare Prismen.
$(C_{13}H_9NO_4.HCl)_2.PtCl_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Gelbes, krystallinisches Pulver.

β-Phenylpyridinketon, $C_5H_4N.CO.C_6H_5$. Entsteht beim Erhitzen der β-Benzoylpicolinsäure, $C_5H_3N<^{COC_6H_5}_{COOH}$ (s. S. 119), unter Kohlensäureabspaltung (Bernthsen und Mettegang[3]).

Flüssigkeit. Siedepunkt 307°. Basisch. Giebt oxydirt Nicotinsäure; vereinigt sich mit Phenylhydrazin zu einer bei 143,5° schmelzenden Verbindung.

$2C_{12}H_9NO.HCl.PtCl_4$. Krystalle.

γ-Phenylpyridintetracarbonsäure, $C_5N(C_6H_5).(COOH)_4 + 3H_2O$. Das Kaliumsalz der Paraphenylpyridintetracarbonsäure, $C_{15}H_5NO_8K_4$, entsteht durch Oxydation des phenyllutidindicarbonsauren Kaliums mit Kaliumpermanganat (Hantzsch[4]).

---

[1]) M. 4, 472. — [2]) Ibid. 442. — [3]) B. (1887) 20, 1209. — [4]) B. (1884) 17, 1515.

Kleine, glänzende Krystalle. Schmelzpunkt 205 bis 207°. In Wasser sehr leicht löslich. Nicht basisch. Wird durch Destillation mit Kalk in γ-Phenylpyridin, $C_6H_5 . C_5H_4N$, übergeführt.

$KH_3A + H_2O$. Kleine, harte Prismen oder Pyramiden.

$Cu_3A + 7H_2O$. Schweres, krystallinisches, himmelblaues Pulver; Rhomboëder.

$Ba_3(NH_4A)_2 + 3H_2O$. Mikroskopische, kleine, spitze Täfelchen.

γ-Phenyllutidindicarbonsäure. Die freie Säure ist bisher nicht erhalten. Dagegen ist bekannt der:

γ-Phenyllutidindicarbonsäureäthyläther, $C_5N(CH_3)_2(C_6H_5)(COOC_2H_5)_2$. Wird erhalten durch Oxydation einer alkoholischen Lösung des Dihydrophenyllutidindicarbonsäureäthyläthers, $C_5H_2N(C_6H_5)(CH_3)_2(COOC_2H_5)_2$, mit salpetriger Säure [R. Schiff und Puliti [1]), Hantzsch [2])]. Krystalle. Schmelzpunkt 66 bis 67°. Das beim Erhitzen des Esters mit alkoholischem Kali entstehende Kaliumsalz wird durch Kaliumpermanganat zu γ-Phenylpyridintetracarbonsäure, $C_6H_5 . C_5N(COOH)_4$, oxydirt.

Metanitrophenyllutidindicarbonsäureäther, $C_5N(CH_3)_2(C_6H_4NO_2) . (COOC_2H_5)_2$. Aus dem m-Nitrophenyllutidinhydrodicarbonsäureäther (s. u.) durch Oxydation erhalten (Lepetit [3]). Farblose Tafeln. Schmelzpunkt 65°. Der Aether zeigt die Eigenschaften der aromatischen Nitrokörper: er kann reducirt, diazotirt und in Azofarbstoffe umgewandelt werden.

Hydroderivate der Phenylpyridine.

Die Phenylpyridine können durch Reduction in Basen der Piperidinreihe übergeführt werden. Ferner wird auf synthetischem Wege aus Benzaldehyd, Acetessigester und Ammoniak der Aethylester einer Dihydrophenyllutidindicarbonsäure gewonnen (vergl. S. 229).

α-α'-Diphenylpiperidin, $C_5H_9N(C_6H_5)_2$. α-α'-Diphenylpyridin wird durch Natrium in alkoholischer Lösung in die entsprechende Piperidinbase übergeführt (Paal und Strasser [4]).

Gelblich gefärbtes, dickes Oel. Bei hoher Temperatur unter geringer Zersetzung destillirbar.

Das salzsaure Salz bildet farblose Nadeln.

γ-Phenylpiperidin, $C_5H_{10}N . C_6H_5$. Wird durch Reduction des γ-Phenylpyridins mittelst Natrium in alkoholischer Lösung erhalten (Tally [5]).

Starke Base. Schmelzpunkt 57,5 bis 58°. Siedepunkt 255 bis 257°. Zieht Kohlensäure aus der Luft an. Bildet leicht lösliche Salze. Wird durch Pikrinsäure auch aus concentrirter Lösung nicht ausgefällt.

---

[1]) B. (1883) 16, 1607. — [2]) B. (1884) 17, 1515. — [3]) B. (1887) 20, 1338 und 2397. — [4]) B. (1887) 20, 2765. — [5]) Ibid. 2590.

$C_6H_5 . C_5H_4N . HCl$. Nadeln. — Platindoppelsalz, Schmelzpunkt 204 bis 207°.

γ-Phenyllupetidin, $C_5H_8(CH_3)_2N . C_6H_5$. Entsteht durch Reduction des γ-Phenyllutidins mit Natrium in alkoholischer Lösung (Bally [1]). Farbloses Oel. Siedepunkt 274° (bei 731 mm Druck). Bildet leicht lösliche Salze.

$C_6H_5 . C_5H_8(CH_3)_2N . HCl$. Prismen. — $[C_6H_5 . C_5H_8(CH_3)_2N . HCl]_2PtCl_4$. Goldfarbene Blättchen. Schmelzpunkt 237°. — $C_6H_5 . C_5H_8(CH_3)_2N . HNO_3$. Prismen. Schmelzpunkt 210°.

α-α'-Diphenyldihydropyridin-γ-carbonsäure, $C_5H_4(C_6H_5)_2N(COOH)$. Die Diphenacylessigsäure, $(C_6H_5COCH_2)_2CH . COOH$, wird durch alkoholisches Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur in Diphenyldihydropyridincarbonsäure in folgender Weise umgewandelt:

$$C_6H_5CO{-}CH_2{-}\underset{}{\overset{COOH}{\overset{|}{C}}}H{-}CH_2{-}CO{-}C_6H_5 + 2NH_3$$

$$= \begin{array}{c} CH.COONH_4 \\ HC \diagup \quad \diagdown CH \\ \| \qquad \| \\ C_6H_5C \diagdown \quad \diagup C.C_6H_5 \\ NH \end{array} + 2H_2O$$

(Paal und Strasser [2]).

Krystallinische Flocken. Wandelt sich leicht in Diphenacylessigsäure zurück.

α-α'-Diphenylpiperidin-γ-carbonsäure, $C_5H_8(C_6H_5)_2N(COOH)$. Diese Säure entsteht neben der Diphenylpyridincarbonsäure, $C_5H_2(C_6H_5)_2NCOOH$, beim Erhitzen von Diphenacylmalonsäure oder Diphenacylessigsäure mit alkoholischem Ammoniak [Paal und Strasser [3]), vergl. auch S. 230]. Wahrscheinlich bildet sich hierbei zuerst das Ammoniumsalz der Diphenyldihydropyridincarbonsäure, das sich dann theils in das entsprechende Salz der Diphenylpyridincarbonsäure, theils in dasjenige der Diphenylpiperidincarbonsäure umwandelt.

Krystallinische Krusten. Schwach basisch. Geht beim Behandeln mit Natriumnitrit in

Diphenylnitrosopiperidincarbonsäure, $C_5H_7N(NO)(C_6H_5)_2COOH$, über. Schwach gelblich gefärbte Nadeln. Schmelzpunkt 159°. Sublimirbar.

γ-Dihydrophenyllutidindicarbonsäureäthylester, $C_5H_2N(C_6H_5)(CH_3)_2 . (COOC_2H_5)_2$. Entsteht bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf Acetessigester und alkoholisches Ammoniak [R. Schiff und Puliti [4]), vergl. S. 229 f.].

---

[1]) B. (1887) 20, 2592. — [2]) Ibid. 2760. — [3]) Ibid. 2756 ff. — [4]) B. (1883) 16, 1607.

Krystalle. Schmelzpunkt 156 bis 157°. Bei der Oxydation der alkoholischen Lösung mit salpetriger Säure wird der Ester in Phenyllutidindicarbonsäureäthylester umgewandelt.

In gleicher Weise wie Benzaldehyd wirkt auch Metanitrobenzaldehyd (sowie schwieriger Para- und Orthonitrobenzaldehyd) auf Acetessigester und Ammoniak unter Bildung von Nitrophenyllutidinhydrodicarbonsäureestern ein:

1) m — Tafeln. Schmelzpunkt 161°. 2) p — Krystallinisch. Schmelzpunkt 118 bis 122°. 3) o — Rhombische Tafeln. Schmelzpunkt 119 bis 120° (Lepetit[1]).

III. Basen der Chinolinreihe.

Allgemeine Bildungsweisen.

Das Chinolin und die ihm homologen Basen sind auf verschiedene Weise synthetisch erhalten worden; diese synthetischen Bildungsweisen sind zum Theil von praktischer Bedeutung für die Darstellung der Chinolinbasen, und können gleichzeitig zur Aufklärung der Constitution des Chinolins dienen. Wenn man die Körner'sche Chinolinformel zu Grunde legt (siehe Seite 26):

HC CH
HC C β CH
HC α C CH
N CH

so ergiebt es sich, dass man zum Chinolin oder zu Chinolinverbindungen wird gelangen können, wenn man von zweifach in der Orthostellung substituirten Benzolderivaten ausgeht, und zwar von solchen Verbindungen, in welchen die eine Seitenkette aus einem oder mehreren Kohlenstoffatomen besteht, der andere Substituent aber die Amidogruppe oder doch eine substituirte Amidogruppe sein muss:

$C_x H_y$

NH_2.

Diese Verbindungen werden sich, sobald wenigstens drei Kohlenstoffatome in den Seitenketten oder in einer anderen mit in Reaction

[1]) B. (1887) 20, 1338 und 2397; vergl. auch D. R.-P. Nr. 42295.

tretenden Verbindung vorhanden sind, unter geeigneten Bedingungen in Chinolinderivate überführen lassen. In der That ist auch eine Anzahl von derartigen Synthesen des Chinolins und seiner Abkömmlinge bekannt. Oder aber man kann vom Anilin ausgehen, und dieses mit Verbindungen condensiren, welche mindestens drei Kohlenstoffatome enthalten müssen, damit die Schliessung eines Pyridinringes stattfinden kann.

1. Synthesen der Chinolinbasen aus zweifach substituirten Benzolderivaten der Orthoreihe.

a) Die Bildung des Chinolins kann unmittelbar erfolgen, wenn die Seitenkette bereits drei Kohlenstoffatome enthält; so erhält man aus dem Orthoamidozimmtaldehyd Chinolin:

$$C_6H_4\begin{cases} CH{=}CH{-}CHO \\ NH_2 \end{cases} = C_6H_4\begin{cases} CH{=}CH \\ \quad\;\; | \\ N{=\!=}CH \end{cases} + H_2O$$

(Baeyer und Drewsen), ferner aus der Orthoamidozimmtsäure (bez. aus der Acetylorthoamidozimmtsäure) ein Oxychinolin:

$$C_6H_4\begin{cases} CH{=}CH{-}COOH \\ NH_2 \end{cases} = C_6H_4\begin{cases} CH{=}CH \\ \quad\;\; | \\ N{=\!=}C(OH) \end{cases} + H_2O$$

Carbostyril.

(Baeyer und Jackson); aus Orthoamidohydrozimmtsäure ein hydrirtes Oxychinolin, das Hydrocarbostyril (Baeyer):

$$C_6H_4\begin{cases} CH_2{-}CH_2{-}COOH \\ NH_2 \end{cases} = C_6H_4\begin{cases} CH_2{-}CH_2 \\ \quad\;\; | \\ NH{-}CO \end{cases} + H_2O.$$

Diese letztere Reaction ist deswegen von besonderer Bedeutung, weil das Hydrocarbostyril sich beim Behandeln mit Chlorphosphor in ein Dichlorchinolin:

$$C_6H_4\begin{cases} CH{=}CCl \\ \quad\;\; | \\ N{=\!=}CCl \end{cases},$$

und dieses in Chinolin umwandeln lässt, und damit ein wichtiger Beweis für die oben angeführte Chinolinformel gegeben ist.

Endlich kann eine analoge Reaction aber auch zur Synthese der homologen Chinolinbasen dienen; so wird z. B. o-Nitrobenzylaceton durch Reduction in α-Methylhydrochinolin umgewandelt:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} CH_2.CH_2.CO.CH_3 \\ NO_2 \end{array}\right. + 4\,H_2 = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} CH_2.CH_2 \\ | \\ N \text{---} CHCH_3 \\ H \end{array}\right. + 3\,H_2O$$

(Jackson).

b) Falls die kohlenstoffhaltige Seitenkette weniger als drei Kohlenstoffatome enthält, so muss das betreffende Benzolderivat mit einer anderen kohlenstoffhaltigen Verbindung, sei es der fetten oder der aromatischen Reihe, condensirt werden. Auf einer derartigen Umsetzung beruhen die zahlreichen und wichtigen Bildungen der Chinolinbasen aus Orthoamidobenzaldehyd und Aldehyden, Ketonen oder Ketonsäuren, der fetten wie der aromatischen Reihe (Friedländer), Synthesen, welche bei Gegenwart von Natronlauge und bei Wasserbadtemperatur erfolgen. So entsteht z. B. aus Orthoamidobenzaldehyd und Phenyläthylaldehyd: β-Phenylchinolin:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} CH.O \\ NH_2 \end{array}\right. + \begin{array}{l} CH_2.C_6H_5 \\ | \\ CH.O \end{array} = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} CH{=}C.C_6H_5 \\ | \\ N{=}CH \end{array}\right. + 2\,H_2O;$$

ferner aus dem Aldehyd und Aceton: α-Methylchinolin:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} CH.O \\ NH_2 \end{array}\right. + \begin{array}{l} CHH_2 \\ | \\ COCH_3 \end{array} = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} CH{=}CH \\ | \\ N{=}C.CH_3 \end{array}\right. + 2\,H_2O;$$

aus Acetessigester: α-Methylchinolin-β-carbonsäure:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} CH.O \\ NH_2 \end{array}\right. + \begin{array}{l} CH_2.COOC_2H_5 \\ | \\ CO.CH_3 \end{array} = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} CH{=}C.COOC_2H_5 \\ | \\ N{=}C.CH_3 \end{array}\right. + 2\,H_2O;$$

aus Malonsäureester: α-Aethoxychinolin-β-carbonsäureester:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} CH.O \\ NH_2 \end{array}\right. + \begin{array}{l} CH_2.COOC_2H_5 \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} CH{=}C.COOC_2H_5 \\ | \\ N{=}C(OC_2H_5) \end{array}\right. + 2\,H_2O.$$

In gleicher Weise wie der Orthoamidobenzaldehyd reagirt endlich auch o-Amidobenzophenon, das in alkalischer Lösung mit Aceton sich zu α-γ-Methylphenylchinolin vereinigt:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CO \\ NH_2 \end{array}\right. + \begin{array}{l} CH.H_2 \\ | \\ CO.CH_3 \end{array} = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ C{=}CH \\ | \\ N{=}C.CH_3 \end{array}\right. + 2\,H_2O.$$

2. Synthesen der Chinolinbasen aus dem Anilin.

Während bei den oben angeführten Synthesen der Chinolinbasen die Amidogruppe und eine kohlenstoffhaltige Seitenkette in das Benzol bereits eingeführt waren, kann man auch zum Chinolin und seinen Homologen, vom Anilin ausgehend, gelangen, indem man 1) ein Wasserstoffatom der Amidogruppe durch einen Kohlenwasserstoffrest von mindestens drei Kohlenstoffatomen ersetzt, und diese Verbindung durch Condensation — bei der die Seitenkette in den Benzolkern eingreift — in Chinolin überführt.

So ist das Chinolin zuerst synthetisch von W. Königs durch Oxydation des Allylanilins mittelst Bleioxyd — beim Hindurchleiten durch glühende Röhren — erhalten worden:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} HC(H)=C(H)H \\ | \\ N(H)—CHH \end{array}\right. + 2O = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} C(H)=CH \\ | \\ N=CH \end{array}\right. + 2H_2O.$$

Hierher gehört ferner die Bildung von Trichlorchinolin aus Malonanilidsäure:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} HCOOHCH_2 \\ | \\ NH—CO \end{array}\right. \text{ wird in } C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} CCl=CCl \\ | \\ N=CCl \end{array}\right.$$

durch Chlorphosphor übergeführt (Rügheimer).

2) Ferner kann aber auch die Bildung von Chinolinbasen durch Condensation des Anilins mit Glycerin, mit Aldehyden, Ketonen oder Ketonsäuren erfolgen.

a) Die Bildung einer Verbindung der Chinolinreihe beim Erhitzen einer Amido- oder Nitroverbindung mit Glycerin ist zuerst von Prudhomme ausgeführt, welcher durch Erhitzen von Nitroalizarin mit Glycerin und Schwefelsäure das Alizarinblau (siehe dieses) darstellte. (Der Verlauf der Reaction wurde in richtiger Weise zuerst durch Graebe gedeutet.)

Diese Reaction hat dann durch die Untersuchungen von W. Königs und von Skraup eine sehr wichtige Verallgemeinerung erfahren, und hat für die synthetische Gewinnung des Chinolins und seiner Abkömmlinge eine ausserordentlich grosse Bedeutung erlangt.

Nach diesen Untersuchungen bildet sich das Chinolin aus dem Anilin und Glycerin nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5NH_2 + C_3H_8O_3 = C_9H_7N + 3H_2O + H_2.$$

Es ist anzunehmen, dass das Glycerin sich zuerst in Acroleïn, $CHO.CH:CH_2$, umwandelt, und dass dieses sich dann mit dem Anilin ver-

einigt. Da bei dieser Reaction Wasserstoff abgespalten wird, so ist es zweckmässiger, ein Oxydationsmittel — Nitrobenzol — dem Reactionsgemisch hinzuzufügen. In ganz gleicher Weise können aus den substituirten Anilinen im Benzolkern substituirte Chinoline erhalten werden:

$$XC_6H_4NH_2 + C_3H_8O_3 = C_9H_6N.X + 3H_2O + H_2.$$

So sind Homologe des Chinolins, ferner Halogen-, Nitro-, Oxyderivate, Carbonsäuren, Sulfosäuren u. s. w. dargestellt worden. Hierbei ist Folgendes noch hervorzuheben:

Die ortho- und parasubstituirten Aniline bilden bei dieser Reaction nur je ein entsprechend substituirtes Chinolin:

X NH2 oder X NH2

bilden:

X N und X N

Aus den metasubstituirten Anilinen aber können zwei isomere substituirte Chinoline, eine Meta- und eine Ana-Verbindung erhalten werden:

X NH2

kann geben:

X N oder: X N

Ferner kann sich bei den aromatischen Diaminen, z. B. bei den Phenylendiaminen, $C_6H_4(NH_2)_2$, die Bildung eines Pyridinkernes zweimal wiederholen, indem ein Molecül des Diamins sich mit zwei Molecülen Glycerin umsetzt; es entstehen dann die Phenanthroline (s. unten).

In gleicher Weise wie das Anilin und seine Derivate können endlich auch die Naphtylamine, die Amidodiphenyle und das Amidoanthracen in Chinolinderivate übergeführt werden; es entstehen so die Naphtochinoline, die Dichinolyle und die Anthrachinoline.

b) Von einer ähnlichen allgemeinen Anwendbarkeit, wie die Skraup'sche Reaction, ist auch eine von Doebner und von Miller aufgefundene synthetische Bildungsweise von Chinolinderivaten.

Wie mit Glycerin, bezw. mit dem daraus entstehenden Acroleïn, kann das Anilin sich auch bei Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure mit anderen Aldehyden, Ketonen und Ketonsäuren, unter Bildung von Chinolinbasen, vereinigen. So entsteht aus Anilin und Acetaldehyd: α-Methylchinolin oder Chinaldin:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} H \\ NH_2 \end{matrix}\right. + \begin{matrix} HCO\diagdown CHHH \\ CH.OCH_3 \end{matrix} = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH{=}CH \\ | \\ N{=}C.CH_3 \end{matrix}\right. + 2H_2O + H_2.$$

Auch hier wird wieder Wasserstoff gleichzeitig abgespalten, und dieser kann zu secundären Reactionen (Bildung von Hydrochinolinen) Veranlassung geben. Wenn statt des Acetaldehydes ein kohlenstoffreicherer Aldehyd auf das Anilin einwirkt, so entsteht ein höheres Homologes des Chinolins. Hierbei gilt die allgemeine Regel, dass stets ein Molecül Anilin mit zwei Molecülen Aldehyd sich umsetzt. Die beiden letzteren aber treten zunächst wohl zu Aldolen und weiter zu ungesättigten Aldehyden in der Weise zusammen, dass eine mit der Aldehydgruppe verbundene CH_2-Gruppe in dem einen Molecül, nicht aber eine weiter von der Aldehydgruppe entfernte CH_2- oder CH_3-Gruppe und die Aldehydgruppe des anderen Molecüls an der Vereinigung der beiden Molecüle sich betheiligt; so würde, wie aus dem Acetaldehyd zunächst Aldol, $CH_3.CH.OH.CH_2.CHO$, sich bilden kann, aus dem Propionaldehyd:

$$CH_3CH_2.CH.OH.CH\left\langle\begin{matrix} CH_3 \\ CH.O \end{matrix}\right.$$, und dann weiter Methyläthylacroleïn,

$$CH_3.CH_2.CH = C\left\langle\begin{matrix} CH_3 \\ CH.O \end{matrix}\right.$$, unter Wasserabspaltung entstehen.

Dieser Aldehyd aber — und analog auch die homologen Aldehyde — vereinigt sich dann in der Weise mit dem Anilin, dass die Aldehydgruppe stets mit dem Benzolkern, nicht aber mit dem Stickstoff des Anilins in Verbindung tritt. So würde daher das erwähnte Methyläthylacroleïn z. B. α-Aethyl-β-methylchinolin bilden:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} H \\ NH_2 \end{matrix}\right. + \begin{matrix} OCH \\ \diagdown \\ C.CH_3 \\ \| \\ CH.C_2H_5 \end{matrix} = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH{=}C.CH_3 \\ | \\ N{=}C.C_2H_5 \end{matrix}\right. + H_2O + H_2$$

Die Annahme, dass bei diesen Synthesen zunächst Aldole und dann ungesättigte Aldehyde entstehen, findet darin eine Bestätigung, dass ungesättigte Aldehyde sich gleichfalls mit Anilin zu Chinolinbasen vereinigen können. So bildet Acroleïn direct Chinolin; ferner Zimmtaldehyd α-Phenylchinolin:

$$C_6H_4\langle{}^{H}_{NH_2} + \overset{OHC\diagdown}{\overset{CH}{\underset{CH.C_6H_5}{\|}}} = C_6H_4\langle{}^{CH=CH}_{N=CC_6H_5}\rangle + H_2O + H_2.$$

Ebenso wie mit Aldehyden vereinigt sich ferner das Anilin auch mit Ketonen zu Chinolinbasen; z. B. mit Aceton zu α-γ-Dimethylchinolin (wobei eine Methylgruppe abgespalten wird):

$$C_6H_4\langle{}^{H}_{NH_2} + \overset{CH_3CH_3}{\underset{CO}{\vee}} \; \overset{CHH_2}{\underset{COCH_3}{|}} = C_6H_4\langle{}^{C(CH_3)=CH}_{N=C.CH_3}\rangle + 2H_2O + CH_4,$$

und ferner auch mit Gemischen von Aldehyden und Ketonen:

$$C_6H_4\langle{}^{H}_{NH_2} + \overset{CH_3-CO\diagdown CHH_2}{OCHCH_3} = C_6H_4\langle{}^{C(CH_3)=CH}_{N=C.CH_3}\rangle + 2H_2O + H_2.$$

Endlich findet auch eine analoge Condensation mit Ketonsäuren und Aldehyden, z. B. mit Brenztraubensäure und Acetaldehyd, statt:

$$C_6H_4\langle{}^{H}_{NH_2} + \overset{COOH-COCH_3}{OCHCH_3} = C_6H_4\langle{}^{C(COOH)=CH}_{N=C.CH_3}\rangle + 2H_2O + H_2.$$

c) Eine weitere wichtige Bildungsweise von Chinolinderivaten beruht auf der Umsetzung des Anilins mit Acetessigester, die je nach der Temperatur verschieden verläuft; zunächst entsteht bei 120 bis 150^0 Acetessigsäureanilid, das durch concentrirte Säuren in α-Oxy-γ-Methylchinolin umgewandelt wird:

$$C_6H_4\langle{}^{H\;\;CH_2-CO-CH_3}_{NH.CO} = C_6H_4\langle{}^{C(CH_3)=CH}_{N=C(OH)}\rangle + H_2O \text{ (Knorr).}$$

Bei gewöhnlicher Temperatur aber entsteht aus Anilin und Acetessigester: β-Phenylamidocrotonsäureester, der, auf 240^0 erhitzt, γ-Oxy-Methylchinolin bildet:

$$C_6H_4\langle{}^{HCO(OC_2H_5)-CH}_{NH-C.CH_3}\rangle \text{ giebt: } C_6H_4\langle{}^{C(OH)=CH}_{N=C.CH_3}\rangle. \text{ (Conrad u. Limpach).}$$

(Die Entstehung der Phenyllutidoncarbonsäure als Nebenproduct bei dieser Reaction s. S. 153.)

3) Die aus Natriummalonsäureester oder -Acetessigester und Benzanilidimidchlorid entstehenden Anilbenzenylverbindungen geben beim Erhitzen Chinolincarbonsäuren:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} H\;\; CH(CO.OC_2H_5).COOC_2H_5 \\ | \\ N:C.C_6H_5 \end{matrix}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C(OH)=C.COOC_2H_5 \\ | \\ N=C.C_6H_5 \end{matrix}\right. + C_2H_5OH \text{ (Just)}$$

4) Endlich lassen sich in ähnlicher Weise, wie Pyridinbasen aus dem Pyrrol erhalten werden können (s. S. 46 ff.), auch Chinolinbasen aus den Indolen darstellen. Aus Abkömmlingen des Indols: $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH \\ NH \end{matrix}\right\rangle CH$ werden Derivate des Chinolins: $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH—CH \\ | \\ N=CH \end{matrix}\right.$ (E. Fischer, Magnanini).

Alle diese Synthesen des Chinolins stehen mit der Körner'schen Chinolinformel in vollem Einklange. Das Chinolin entspricht mithin hinsichtlich seiner Constitution dem Naphtalin, wie das Pyridin dem Benzol. Jedoch hat man neuerdings auf Grund der Bildung des Chinolins aus dem Acridin (s. S. 29) den Schluss gezogen, dass in dem Chinolin das Stickstoffatom mit drei Kohlenstoffatomen, und nicht, wie Körner annimmt, mit nur zwei Kohlenstoffatomen, verbunden sei. Diese Frage muss indessen zur Zeit noch unentschieden bleiben (vergl. auch S. 33).

Allgemeines Verhalten der Chinolinbasen gegen eine Reihe chemischer Agentien.

Die Chinolinbasen zeigen ähnlich wie die Pyridinbasen gegenüber bestimmten chemischen Reagentien ein charakteristisches Verhalten. Zum Theil verhält sich bei gewissen Reactionen das Chinolin gleich wie seine Homologen, zum Theil weicht aber das Verhalten der homologen Chinolinbasen von dem des Chinolins ab. In letzterem Falle können diese Reactionen wichtige Unterscheidungsmittel zwischen den einzelnen homologen Gliedern der Chinolinbasenreihe abgeben.

Verhalten der Chinolinbasen gegen Jodalkyle.

Die Chinolinbasen verbinden sich als tertiäre Basen mit Jodalkylen (Jodmethyl, Jodäthyl etc.) zu Additionsproducten, welche als Jodide von quaternären Ammoniumbasen aufzufassen sind. Diese Ammonium-

basen werden als Chinolinium-, Lepidinium-, Chinaldinium- etc. Verbindungen bezeichnet.

Durch Silberoxyd, sowie durch Kali- und Natronlauge oder Ammoniak wird den Jodüren das Halogen entzogen und es entstehen die Hydroxyde von quaternären Basen [1]). Nach den Untersuchungen von Claus [2]) und seinen Schülern sollen die so entstehenden, in Aether löslichen, stark basischen Verbindungen aber keine quaternären Ammoniumbasen sein, sondern alkylirte tertiäre Chinolinbasen von noch nicht aufgeklärter Zusammensetzung.

In einzelnen Fällen werden die Chinolinalkyljodüre durch fixe Alkalien in Ammoniumoxyde von der Formel $(C_9H_7N.R)_2O$ (wo R eine Alkylgruppe bedeutet) umgewandelt [3]).

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat werden die Chinolinalkylhalogenverbindungen in Anthranilsäurederivate übergeführt [4]), indem der Benzolkern erhalten bleibt; z. B.:

N — C_7H_7 Cl giebt: COOH, $N<^{CH.O}_{C_7H_7}$

Chinolinbenzylchlorid — Formylbenzylanthranilsäure

Verhalten der Chinolinbasen gegen Jodalkyle und Kali.

Erhitzt man reines Aethyl- oder Amyl-Chinoliniumjodür (aus Chinolin und Jodäthyl oder Jodamyl) mit concentrirter Kalilauge auf dem Wasserbade, so entsteht ein roth oder rothviolett gefärbtes, dunkles Harz, welches sich mit violettrother Färbung auflöst. Aehnliche Erscheinungen bieten sich dar, wenn man reines Aethyl- oder Amylchinaldiniumjodür für sich oder mit Chinolinjodalkylat der Behandlung mit Kalihydrat unterwirft. Ganz andersartig werden aber diese Reactionen, wenn man ein Gemenge von Alkylchinoliniumjodür und

[1]) Bernthsen u. Bender, B. (1883) 16, 1802; A. 224, 20; Bernthsen, B. (1884) 17, 1947; Bernthsen u. Hess, B. (1885) 18, 29; Bernthsen, ibid. 1014. — [2]) Claus, B. (1878) 11, 1820; (1880) 13, 2187; Claus u. Bock, ibid. 2191; Claus u. Ritzefeld, B. (1885) 18, 1569; ferner Claus u. Himmelmann, B. (1880) 13, 2045; Claus, B. (1881) 14, 146; (1882) 15, 475; Claus u. Tosse, B. (1883) 16, 1277; Claus u. Stegelitz, B. (1884) 17, 1328; Claus u. Richter, B. (1884) 17, 1590; Claus, B. (1885) 18, 410, 1308; Claus u. Collischonn, B. (1886) 19, 2502; vergl. auch Wischnegradsky, B. (1880) 13, 2310; Krakau, B. (1881) 14, 599; Michael, B. (1881) 14, 2108; Körner, B. (1882) 15, R. 528. — [3]) La Coste, B. (1882) 15, 186, 809; Möller, A. 242, 300; B. (1888) 21, R. 14. — [4]) Claus u. Glyckherr, B. (1883) 16, 1283; Bamberger, B. (1887) 20, 3338.

Alkyllepidiniumjodür mit einer starken, wässerigen Kalihydratlösu digerirt.

Hierbei bildet sich ein grünes oder mehr oder weniger blaugr gefärbtes Harz, welches sich in Alkohol oder anderen Lösungsmitte mit prachtvoll blauer Farbe löst. Dieser schön blaue Farbstoff ist d Cyanin (siehe Cyanin).

Reines Chinolin einerseits und reines Lepidin oder Chinaldi andererseits resp. ihre Derivate liefern, wie schon angedeutet, d Cyaninreaction nicht.

Die Anderson'sche Reaction bei den Chinolinbasen.

Bekanntlich zersetzen sich die normalen Platindoppelverbindunge der Pyridinbasen, $(C_nH_{2n-5}N.HCl)_2PtCl_4$, beim Kochen mit Wasse unter Abspaltung von zwei Molecülen Salzsäure in Platinoverbin dungen, $(C_nH_{2n-5}NCl)_2PtCl_2$, nach der Gleichung:

$$(C_nH_{2n-5}N.HCl)_2PtCl_4 = 2HCl + \{C_nH_{2n-5}NCl\}_2PtCl_2.$$

Ein ganz anderes Verhalten zeigen nach Oechsner de Coninck[1]) die Chinolinbasen. Die Chloroplatinate der Chinolinbasen aus Brucin und Cinchonin (Chinolin, Lepidin), ferner des synthetischen Chinolins bleiben selbst bei andauerndem Kochen mit Wasser unverändert, diejenigen der Hydrochinoline (Tetrahydrochinoline) werden dagegen leicht modificirt. Die Anderson'sche Reaction unterscheidet also die Chinolin- von den Pyridinbasen, sowie von ihren Hydroderivaten, und giebt Handhaben zur Bestimmung der Identität der Basen verschiedener Herkunft; Hoogewerff und van Dorp[2]) finden aber, dass das Chinolinchloroplatinat durch Wasser theilweise zersetzt werde.

Verhalten der Chinolinbasen gegen Aldehyde.

Wird reines Chinolin, C_9H_7N, mit Chlorzink und Benzaldehy erhitzt, so tritt keine Reaction ein. Dagegen liefern die hom logen Chinolinbasen (Methylchinoline) unter den genannten Bedi gungen bestimmte Condensationsproducte. So liefert Chinaldi $C_9H_6(CH_3)N$, mit Benzaldehyd und Chlorzink: Benzylidenchinaldi $C_9H_6N.CH:CH.C_6H_5$, nach der Formel:

$$C_9H_6N.CH_3 + COH.C_6H_5 = H_2O + C_9H_6N.CH:CH.C_6H_5.$$

[1]) Bull. soc. chim. 40, 276. — [2]) Rec. trav. chim. 1, 1 ff. u. 117 ff.

Verhalten der Chinolinbasen gegen Phtalsäureanhydrid.

Werden die homologen Chinolinbasen mit Phtalsäureanhydrid und Chlorzink erhitzt, so entstehen Körper aus der Classe der Phtalone; aus Chinaldin das Chinophtalon (reines chinaldinfreies Chinolin reagirt nicht mit Phtalsäure):

$$C_9H_6N.CH_3 + C_8H_4O_3 = H_2O + C_9H_6N:CH:C_2O_2.C_6H_4$$

(E. Jacobsen und Reimer[1]).

Verhalten der Chinolinbasen gegen reducirende und oxydirende Mittel.

Durch nascirenden Wasserstoff wird zunächst der Pyridinkern, nicht aber der Benzolkern verändert [vergl. übrigens Bamberger, B. (1889) 22, 353].

Bei der Oxydation wird in erster Linie der Benzolkern zerstört (vergl. aber dazu das Verhalten des Chinaldins, sowie der Chinolinalkylhalogenverbindungen S. 243).

Substitutionsproducte des Chinolins.

1. Monosubstitutionsderivate.

Für die Beurtheilung der Stellung eines in das Chinolin eintretenden Substituenten sind verschiedene Umstände maassgebend. Tritt die Ersetzung im Pyridinkern ein, so ist die relative Stellung des Substituenten in Bezug auf den Stickstoff ausschlaggebend. Es sind in dem Pyridinkern überhaupt nur noch drei verschiedene ersetzbare Wasserstoffatome, in der α-, β- und γ-Stellung, zum Stickstoff vorhanden.

Bei Substitution in dem Benzolkern richtet sich die Isomerie nach der Stellung des Substituenten in Bezug auf die beiden Ringen gemeinschaftlichen Kohlenstoffatome, und sind hier vier verschiedene Stellungen möglich.

Es giebt hiernach sieben Monosubstitutionsderivate des Chinolins, denn jedes der sieben Wasserstoffatome hat in Bezug auf den Stickstoff und die beiden Ringen gemeinschaftlichen Kohlenstoffatome eine besondere, von den anderen verschiedene Lage.

Die in dem Pyridinkern befindlichen Wasserstoffatome werden mit der Bezeichnung α-β-γ, oder Py-, 1, 2, 3 versehen; die Wasserstoffatome des Benzolkernes bezeichnet man als in der Ortho-, Meta-, Para- oder Ana-Stellung befindlich, bez. als B-1-2-3-4 Wasserstoffatome.

[1]) B. (1883) 16, 2605.

Neuerdings sind übrigens Thatsachen aufgefunden, welche auf das Vorhandensein von zwei Reihen anasubstituirter Chinolinderivate schliessen lassen [Lellmann und Alt[1]), Lellmann[2]), Lellmann und Lange[3]), v. Miller und Kinkelin[4])]. Dies wäre nur mit der Annahme zu erklären, dass der Pyridinkern des Chinolins in zwei Modificationen auftreten kann:

I. (vergl. S. 33) und II.

oder dass, bei Zugrundelegung der Formel II. das asymmetrische Kohlenstoffatom γ diese feinere Isomerie bedingt (Lellmann und Reusch[5]).

2. Bisubstitutionsderivate.

Treten zwei verschiedene Atome in das Chinolin substituirend ein, so kann jedes der sieben Monoderivate je sechs verschiedene Biderivate, also in Summa 42, bilden; da ja für das zweite Atom noch stets sechs verschiedene Plätze im Chinolin übrig bleiben.

Sind die beiden Substituenten unter sich gleich, so ist je ein Paar Biderivate identisch und es entstehen 21 Isomeriefälle.

Bei Eintritt von drei, vier u. s. w. Substituenten ergiebt sich dem entsprechend eine grössere Zahl von Isomeriefällen.

Chinolin, C_9H_7N.

Von Runge Leucol, von Gerhardt zunächst Quinoleïne genannt, welch letzterer Name von Wöhler in Chinolin umgewandelt wurde.

Im Jahre 1834 im Steinkohlentheeröl durch Runge[6]) entdeckt, von Gerhardt[7]) (1842) durch Destillation von Chinin oder Cinchonin mit Kalihydrat erhalten. Das Leucol Runge's wurde von A. W. Hofmann[8]) als identisch mit Gerhardt's Chinolin befunden. Laurent[9]) zeigte, dass das aus Cinchonin erhaltene Chinolin kein einheitlicher Körper sei, sondern ein Gemenge, was durch G. Williams[10]) bestätigt wurde. Die älteren Angaben über Chinolin beziehen sich daher alle auf unreines Chinolin. Gleichzeitig wurde das Chinolin von Bromeis[11]) und durch v. Babo[12]) untersucht.

1) A. 237, 226; B. (1887) 20, R. 169. — 2) B. (1887) 20, 2172. — 3) Ibid. 1446, 3084. — 4) Ibid. 1939. — 5) B. (1888) 21, 397. — 6) Poggendorff's Annalen 31, 68. — 7) A. 42, 310; 44, 279. — 8) A. 47, 31; 74, 15. — 9) Ann. chim. phys. 19, 367. — 10) J. pr. Chem. 66, 334; 69, 355. — 11) A. 52, 130. — 12) J. pr. Chem. 72, 73.

Hofmann stellte für Chinolin zuerst die Formel C_9NH_8, Gerardt $C_8NH_{11}O$, Bromeis C_8NH_8 auf. Laurent gab dem Chinolin e Formel C_9NH_7, Gerhardt die Formel $C_{10}H_9N$.

Findet sich im Steinkohlentheeröl; ferner im Stuppfett, einem ebenproduct bei der Verarbeitung und Destillation der Quecksilbererze oldschmiedt und M. v. Schmidt[1]).

Bildet sich bei der Destillation von Chinin, Cinchonin oder Strychnin it Kalihydrat (Gerhardt[2]), neben seinen Homologen (Lepidin etc.).

Beim Behandeln von Cinchonin mit Kupferoxyd und Kali entsteht hinolin allein (Wischnegradsky[3]). Ebenso auch aus dem Berberin rhalten [Boedecker[4]), Bernheimer[5])].

Wird synthetisch erhalten beim Ueberleiten von Allylanilin über lühendes Bleioxyd (Königs[6]); ferner bei der trockenen Destillation on Acroleïnanilin (W. Königs[7]).

Entsteht beim Erhitzen von Anilin mit Glycerin und Schwefelsäure uf 180 bis 190° (Königs[7]), sowie beim Erhitzen eines Gemenges von Nitrobenzol (24 Thle.), Anilin (38 Thle.), Glycerin (120 Thle.) und Schwefelsäure (100 Thle.) (Skraup[8]). (Diese Synthese dient zur Darstellung des Chinolins.)

Bildet sich auch beim Kochen eines Gemisches von Metanitrobenzoësäure, Metaamidobenzoësäure, Glycerin und Schwefelsäure (Schlosser und Skraup[9]). (Wahrscheinlich tritt hierbei ein secundärer Process unter Abspaltung von Kohlensäure ein.)

Aus o-Amidobenzaldehyd, Acetaldehyd und Natronlauge (Friedländer und Göhring[10]):

$$C_6H_4{\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{COH}} + {\genfrac{}{}{0pt}{}{COH}{|\\CH_3}} = 2\,H_2O + C_6H_4{\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NCH \diagdown}{\diagdown CH \diagup\!\!\diagup}}CH.$$

Ferner durch Reduction des o-Nitrozimmtaldehyds, $C_6H_4 . NH_2$ $CH:CH.CHO$ (Baeyer und Drewsen[11]). Entsteht auch in kleiner Menge beim Erhitzen von Methylketol, C_9H_9N, mit Chlorzink (E. Fischer und Steche[12]).

Bei der Reduction von Dichlorchinolin mit Jodwasserstoffsäure wird gleichfalls Chinolin erhalten (Beweis für die Constitution des Chinolins): $C_9H_5Cl_2N + 2\,H_2 = 2\,HCl + C_9H_7N$ (Baeyer[13]) (s. S. 236).

Ebenso aus dem Trichlorchinolin (Rügheimer[14]). Entsteht auch beim Erhitzen der Chinolincarbonsäuren (s. d.) mit Kalk[15]), sowie aus den Oxychinolinen (s. d.) durch Reduction.

---

[1]) M. 2, 17 u. B. (1881) 14, R. 682. — [2]) A. 42, 310 u. A. 44, 279; vergl. auch Butlerow u. Wischnegradsky, B. (1878) 11, 1253. — [3]) B. (1880) 13, 18. — [4]) A. 69, 43. — [5]) Gazz. chim. 13, 329 u. B. (1883) 16, R. 2685. — [6]) B. (1879) 12, 453. — [7]) B. (1880) 13, 911. — [8]) M. 1, 317 u. 2, 141; B. (1880) R. 2086 u. (1881) 14, R. 1002. — [9]) M. 2, 535. — [10]) B. (1882) 15, 2573 (1883) 16, 1833. — [11]) B. (1883) 16, 2207. — [12]) B. (1887) 20, 818. — [13]) B. (1879) 12, 460, 1320. — [14]) B. (1884) 17, 737. — [15]) Vergl. auch S. 2[illegible].

Chinolin ist eine farblose, ölige Flüssigkeit. Siedepunkt 237.1° bei 758 mm Druck (Skraup); 240.4 bis 241.3° (corr.) bei 750.1 mm (Kretschy[1]).

Chinolin erstarrt in einem Kältegemisch aus fester Kohlensäure und Aether. Sehr hygroskopisch, nimmt Wasser auf und liefert [illegible] entsprechend der Formel $C_9H_7N + 1^1/_2 H_2O$. Diese [illegible] schon bei geringem Erwärmen (bei Blutwärme) [illegible] van Dorp[2]; Bromeis, Laurent[3]].

[illegible] übermangansaurem Kalium zu einer Pyridindi[illegible] oxydirt, indem zwei Kohlenstoffatome des [illegible] verbrennen, analog der Entstehung der [illegible] S. 132).

[illegible] entsteht Tetrahydrochinolin (s. d.).

[illegible] Brom auf Chinolin entstehen zunächst [illegible] derivate (s. d.) (Grimaux[4]).

[illegible] bei 250° auf Chinolin nicht ein.

[illegible] entsteht α-Dichinolyl (s. d.).

[illegible] antipyretisch und antizymotisch (Do[illegible]

[illegible] Lösung die Fäulniss des Harns, des [illegible] Lösung hemmt es die Fäul[illegible] in hohem Grade die Gerinnung [illegible] Lösung die Gerinnungsfähig[illegible] wirksam. Es hemmt auch in [illegible] alkoholische Gährung.

[illegible] verschiedene Reagentien siehe [illegible]

[illegible] Schiff[8])]. — $C_9H_7N.HCl$. [illegible] bis 94°. — $(C_9H_7N)_2ZnCl_2$. [illegible] Chinchlorhydrat, $(C_9H_7N$ [illegible] Nadeln (Williams[9]). — [illegible] Nadeln — $C_9H_7N.SbCl_3$. — [illegible] — $(C_9H_7N.HCl)_3BiCl_3$. [illegible] Gelbe Nadeln. — $(C_9H_7N$ [illegible] Niederschlag. — $(C_9H_7N)_2PtCl_4$ [illegible] — $(C_9H_7N.HCl)_2PtCl_4$ [illegible] Niederschlag. — $C_9H_7N.HCl.AuCl_3$. [illegible] — $(C_9H_7N)_2Hg(NO_3)_2$. — [illegible] $C_9H_7N.HNO_3$. Krystallnadeln. [illegible] van Dorp[11]). — [illegible] glänzende, gelbe Nadeln.

[illegible] Ann. chim. phys. 19, [illegible] 14 [illegible] 1769; vgl. auch [illegible] Wischnegradsky und [illegible] Transact. of the R. [illegible] 131 [illegible] — [4]) Jahresber. [illegible] Jahresber. [illegible] — [illegible] B. [illegible] 13, 1640.

Schmelzpunkt 164 bis 167°. — $C_9H_7N.C_2H_2O_4$. Seideglänzende Nadeln. — Chinolintartrat, $3C_9H_7N.4C_4H_6O_6$. Grosse, rhombische Nadeln. Schmelzpunkt 125° (Friese[1]). — Chinolinpikrat. Feine gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 203° (Hofmann). — Salicylsaures Chinolin, $C_9H_7N.C_7H_6O_3$. Röthlichgraues, wenig krystallinisches Pulver (Friese[1]).

Chinolin verbindet sich auch mit Alkalisulfiten zu krystallisirten Verbindungen (Brunck und Gräbe[2]).

Chinolinjodmethylat, $C_9H_7N.CH_3J$. Schwefelgelbe, grosse Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpunkt 72° [Williams[3]), La Coste[4])].

$C_9H_7N.CH_3Cl + H_2O$ (Ostermayer[5]). Rhombische Krystalle. Schmelzpunkt 126°. — $(C_9H_7N.CH_3Cl)_2PtCl_4$. Gelbe Blättchen. Schmelzpunkt 230°.

Chinolinmethylpikrat, $C_9H_7N.CH_3.OC_6H_2(NO_2)_3$. Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 163 bis 164°. — $C_9H_7N.CH_3Cl.JCl$. Citronengelbe Blätter. Schmelzpunkt 112°. — Chinolinmethyloxyd, $(C_9H_7N.CH_3)_2O$. Krystallinisch (La Coste[6]). — $C_9H_7N.C_2H_5J$. Grosse blassgelbe Krystalle. — $C_9H_7N.C_2H_5Cl + H_2O$. Grosse rhombische Tafeln. Schmelzpunkt 92,5° (Claus u. Tosse[7]). — $(C_9H_7N.C_2H_5Cl)_2PtCl_4$. Hellgelbe Nadeln, in Wasser wenig löslich. Schmelzpunkt 226°. — Chinolinäthylbromid, $C_9H_7N.C_2H_5Br + H_2O$. Schmelzpunkt 80° (Claus u. Tosse[7]). — $C_9H_7N.C_2H_5.O.NO_2$. Rhombische Krystalle. Schmelzpunkt 89° (Claus u. Tosse[7]). — Chinolinäthyloxydhydrat, $C_9H_7N.C_2H_5.OH$ (Aethylchinolin). — $C_9H_7N.C_3H_7Cl$. Farblose Krystalle. Schmelzpunkt 95°. — $C_9H_7N.C_3H_7Br + 2H_2O$. Schmelzpunkt 66° (wasserfrei 148°). — $C_9H_7N.C_3H_7J$. Gelbe Krystalle. Schmelzpunkt 145° (Claus u. Collischonn[8]). — $C_9H_7N.C_5H_{11}Br + H_2O$. Gelbliche Nadeln. Schmelzpunkt 87° (Claus u. Tosse[7]). — $C_9H_7N.C_5H_{11}J$. Krystalle (Williams[3]). — $C_9H_7N.C_5H_{11}.OH$. Starke Base. — $C_9H_7N.C_3H_5J$. Schmelzpunkt 177,5°.

Chinolinbenzylchlorid, $C_9H_7N.C_7H_7Cl + 3H_2O$. Grosse, tafelförmige Krystalle. Schmelzpunkt 65° (oder mit 2 Mol. H_2O bei 129 bis 130° schmelzend) (Claus und Himmelmann[9]).

Giebt mit Kaliumpermanganat oxydirt Formylbenzylamidobenzoësäure, $(COOH).C_6H_4.N(C_7H_7).CHO$, und Benzylamidobenzoësäure, $(COOH)C_6H_4NH.C_7H_7$ (Claus und Glyckherr[10]).

$C_9H_7N.C_7H_7.OH$. — Chinolinphenacylbromid, $C_9H_7N.C_6H_5COCH_2Br$ Nadeln (Bamberger[11]).

Bromäthylchinolinbromür, $C_9H_7N.(C_2H_4Br)Br$. Beim Erhitzen gleicher Molecüle Chinolin und Aethylenbromid auf 75 bis 80° entstehend. Concentrische Nadeln (Berend[12]).

Bromäthylchinolinchlorür, $C_9H_7NBrC_2H_4Cl$.

$(C_9H_7NBr.C_2H_4Cl)_2PtCl_4$. Goldgelber, wenig löslicher Niederschlag.

Methylendichinoïlchlorhydrat, $CH_2(C_9H_6N.HCl)_2$. Aus dem entsprechenden Jodhydrat durch Chlorsilber erhalten (Rhoussopoulos[13]).

$CH_2(C_9H_7N.HCl)_2PtCl_4$.

---

1) B. (1881) 14, 2805. — 2) B. (1882) 15, 1785. — 3) J. pr. Chem. 69, 359. — 4) B. (1882) 15, 192. — 5) B. (1885) 18, 593. — 6) B. (1882) 15, 194; vgl. auch Ostermayer, B. (1885) 18, 595. — 7) B. (1883) 16, 1279. — 8) B. (1886) 19, 2502. — 9) B. (1880) 13, 2045; cf. auch Claus u. Tosse, B. (1883) 16, 1279. — 10) B. (1883) 16, 1283. — 11) B. (1887) 20, 3338; vgl. auch Städel, B. (1883) 16, 24. — 12) B. (1881) 14, 1349. — 13) B. (1883) 16, 879 f.

Methylendichinoïljodhydrat, $CH_2(C_9H_7N.HJ)_2$. Beim Erhitzen von Chinolin mit Methylenjodid entstehend (Rhoussopoulos). Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 132°.

Aethylendichinoïlchlorhydrat, $C_2H_4(C_9H_6N.HCl)_2$. Aus Aethylenchlorid und Chinolin beim Erhitzen auf 100° erhalten (Rhoussopoulos). Dünne, weisse Nadeln.

$C_2H_4(C_9H_6NHCl)_2PtCl_4$.

Aethylendichinoïlbromhydrat, $C_2H_4(C_9H_6N.HBr)_2 + H_2O$. Röthliche Krystalle (Rhoussopoulos, a. a. O.).

Salzsaurer Chinolinglycocolläthyläther, $C_9H_7N.CH_2.CO_2C_2H_5Cl$. Aus Monochloressigsäureäthyläther und Chinolin in der Kälte nach 12stündigem Stehen (Rhoussopoulos[1]).

Hellgelbe Krystallnadeln.

$(C_{13}H_{14}NO_2Cl)_2PtCl_4$. Dicke, goldgelbe Krystalle.

Chinolinbetaïn, $C_{11}H_9NO_2.H_2O = C_9H_7N\langle^{CH_2}_{O}\rangle CO + H_2O$.

Aus dem salzsauren Chinolinglycocolläthyläther mit Silberoxyd (Rhoussopoulos[2]).

Das salzsaure Salz des Chinolinbetaïns entsteht beim Erhitzen des Chinolins mit Monochloressigsäure (v. Gerichten[3]).

Krystalle. Schmelzpunkt 171°.

$(C_{11}H_9NO_2.HCl)_2PtCl_4$. Sternförmig vereinigte, orangegelbe Nadeln.

Oxäthylchinolinchlorid, $C_9H_7N.C_2H_5OCl$. Entsteht beim Behandeln von Chinolin mit Aethylenchlorhydrin, CH_2Cl-CH_2OH (A. Wurtz[4]).

Farblose Prismen. Hygroskopisch.

$5C_{11}H_{12}NOCl.6HgCl_2$ (?). Farblose Blättchen. — $C_{11}H_{12}NOCl.AuCl_3$. Gelber Niederschlag. — $(C_{11}H_{12}NOCl)_2PtCl_4$. Chamoisfarbener Niederschlag, in viel Wasser löslich (Wurtz).

Chinolindichlorhydrin, $C_9H_7N.C_3H_3Cl$. Entsteht beim Erhitzen von Chinolin mit Dichlorhydrin und etwas Wasser (Pictet[5]).

Farblose, kaum krystallinische, sehr zerfliessliche Masse. Schwärzt sich bei 150° ohne zu schmelzen.

$(C_9H_7N.C_3H_3Cl)_2PtCl_4$. Unlöslicher Niederschlag (Pictet). — $C_9H_7N.C_3H_3Cl.AuCl_3$. Kleine, goldgelbe Blättchen (aus heissem Wasser) (Pictet).

Methantrichinoïljodhydrat, $CH(C_9H_7NJ)_3$. Das jodwasserstoffsaure Salz des Methantrichinoïls entsteht bei der Einwirkung von Jodoform auf Chinolin (3 Mol.) in ätherischer Lösung, wobei sich in etwa einer Stunde grosse Nadeln abscheiden (Rhoussopoulos[6]):

$$CHJ_3 + 3\,C_9H_7N = C_{28}H_{22}N_3J_3.$$

Farblose, durchsichtige Nadeln. Schmelzpunkt 65°.

---

[1]) B. (1882) **15**, 2006; vgl. auch B. (1883) **16**, 203 u. Pictet, B. (1882) **15**, 2377. — [2]) B. (1882) **15**, 2007. — [3]) Ibid. 1254. — [4]) C. r. **95**, 263 u. B. (1882) **15**, R. 2377. — [5]) C. r. **95**, 300 u. B. (1882) **15**, R. 2377. — [6]) B. (1883) **16**, 202.

Verbindung von Chloral und Chinolin.

$C_{11}H_{10}NO_2Cl_3 = C_9H_7N.CCl_3.COH + H_2O$

er

$CCl_3.CH\langle{}^{O}_{NC_9H_7}\rangle.H_2O$.

Beim Vermischen der Aetherlösungen von Chinolin und Chloral ch ein bis zwei Stunden sich bildend (Rhoussopoulos[1]).

Wavellitartige Nadeln. Schmelzpunkt 66°.

Die Homologen des Chinolins.

Dieselben finden sich zum Theil im Steinkohlentheer (s. S. 19 u. 20) nd unter den Destillationsproducten verschiedener Pflanzenbasen. Einige on ihnen sind, und zwar im Benzolkern substituirte Homologe, nach der kraup'schen Glycerinsynthese aus den Toluidinen dargestellt.

Ferner entstehen Homologe des Chinolins aus den homologen rthoamidozimmtsäuren; z. B. das Aethylchinolin aus α-Aethyl-β-phenyl-rdrozimmtsäure.

Endlich bilden sich die im Pyridinkern substituirten Homologen ch Döbner und v. Miller bei der Einwirkung von Aldehyden ethylaldehyd, Crotonaldehyd, Zimmtaldehyd u. s. w.) auf Anilin, Nitro-nzol und Schwefelsäure.

Derart entsteht Chinaldin, Phenylchinolin etc.

I. Im Benzolkern substituirte Basen.

o-Toluchinolin, $CH_3.C_6H_3.C_3H_3N$ (B-1-Methylchinolin). Aus Nitrotoluol beim Erhitzen mit o-Toluidin, Glycerin und Schwefelsäure kraup[2]).

Schwach gelbliche Flüssigkeit. Siedepunkt 247,3 bis 248,3° (bei 51,3 mm Druck).

Wird durch Chromsäure in schwefelsaurer Lösung zu o-Chinolin-enzcarbonsäure, durch Kaliumpermanganat zu Chinolinsäure xydirt.

$C_{10}H_9N.HCl + 2^1/_2H_2O$. Grosse, durchsichtige Prismen. — $(C_{10}H_9N.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Dunkelorangegelbe Prismen. — $C_{10}H_9N.H_2SO_4$. Schnee-eisse Prismen. — $C_{10}H_9N.C_6H_2(NO_2)_3(OH)$. Kleine, schwefelgelbe Blättchen. hmelzpunkt 200°. — $C_{10}H_9N.CH_3J$. Gelbe Krystalle.

---

[1]) B. (1883) 16, 881. — [2]) M. 2, 153 u. B. (1881) 14, R. 1003.

Metatoluchinolin, $CH_3 . C_6H_3 . C_3H_3N$ (B-2-Methylchinolin). Aus m-Toluidin, Glycerin und Schwefelsäure (unter Zusatz von Nitrobenzol oder Orthonitrophenol) neben Ana-Toluchinolin (Skraup[1]).

Stark lichtbrechende, schwach gelbliche Flüssigkeit. Siedepunkt 250°. Wird durch Chromsäure in schwefelsaurer Lösung zu m-Chinolinbenzcarbonsäure oxydirt (s. diese). Daraus folgt für diese Base die Metastellung der Methylgruppe.

$C_{10}H_9N . HCl + 2\frac{1}{2}H_2O$. Grosse, wasserhelle Prismen. — $(C_{10}H_9N . HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe, glänzende Prismen. Schmelzpunkt 223 bis 224°. — $C_{10}H_9N . H_2SO_4$. Prismen. — $(C_{10}H_9N)_2(H_2SO_4)_3$. Dünne Nädelchen. — $C_{10}H_9N . C_6H_2(NO_2)_3(OH)$. Kleine, schwefelgelbe Blättchen. Schmelzpunkt 237°. — $C_{10}H_9N . CH_3J + \frac{1}{2}H_2O$. Lichtgelbe Nadeln.

Metatoluchinolin bildet ferner ein schwer lösliches Chromat. Schmelzpunkt 88 bis 90°.

Paratoluchinolin, $CH_3C_6H_3 . C_3H_3N$ (B-3-Methylchinolin). Aus p-Toluidin, p-Nitrotoluol, Glycerin und Schwefelsäure (Skraup[2]).

Schwach gelblich gefärbte, lichtbrechende Flüssigkeit. Siedepunkt 257,4 bis 258,6°.

Wird durch Chromsäure in schwefelsaurer Lösung zu Parachinolinbenzcarbonsäure, durch Kaliumpermanganat zu Chinolinsäure oxydirt.

$C_{10}H_9N . HCl + \frac{1}{2}H_2O$. Feine, verfilzte Nadeln. — $(C_{10}H_9N . HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Lichtgelbe, haarfeine Prismen. — $C_{10}H_9N . H_2SO_4 + H_2O$. Weisse Prismen. — $C_{10}H_9N . C_6H_2(NO_2)_3 . (OH)$. Gelbes Pulver. Schmelzpunkt 229°.
Paratoluchinolinjodmethylat, $C_{10}H_9N . CH_3J$. Feine, schwach gelbliche Prismen.

Anatoluchinolin, $CH_3 . C_6H_3 . C_3H_3N$ (B-4-Methylchinolin). Entsteht neben Metatoluchinolin beim Erhitzen von Metatoluidin, Glycerin und Schwefelsäure (Skraup[3]).

Die Trennung beider isomeren Basen geschieht durch fractionirte Krystallisation der sauren Sulfate. (Das Sulfat der Ana-Base, die vorläufig nur in geringer Menge erhalten wurde, ist leichter löslich in Alkohol als das isomere Salz.) Beide Isomeren unterscheiden sich durch den Schmelzpunkt ihrer Pikrate von einander.

Flüssigkeit. Siedepunkt 250°.

$(C_{10}H_9NHCl)_2 . PtCl_4$. Schmelzpunkt 223 bis 224°.

Das Pikrat schmilzt bei 197 bis 198°; das Chromat ist leicht löslich.

II. Im Pyridinkern substituirte Basen.

α-Methylchinolin, $C_9H_6N . CH_3$ (Chinaldin, Py-1-Methylchinolin). Findet sich im Steinkohlentheer als Begleiter des Chinolins

---

[1]) B. (1882) 15, 893, 2255; M. 3, 381 u. Skraup u. Brunner, ibid. 7, 140; B. (1886) 19, R. 442; vgl. auch Gattermann u. Kaiser, B. (1885) 18, 2604. — [2]) M. 2, 159 u. B. (1881) 14, R. 1004. — [3]) M. 7, 140 u. B. (1886) 19, R. 442.

(E. Jacobsen und Reimer[1]). Bildet sich beim Erhitzen von Chinolin mit Methyljodid (Körner[2]).

Entsteht beim Erhitzen von Anilin mit Nitrobenzol, Glycol, $CH_2OH.CH_2.OH$, und Schwefelsäure (Doebner und v. Miller[3]).

Beim Eintragen von Paraldehyd in ein abgekühltes Gemisch von Anilin, Nitrobenzol und Schwefelsäure und darauf folgendes Erhitzen des Gemisches (Doebner und v. Miller); oder durch Erhitzen von Anilin, Paraldehyd, Salzsäure und Chloraluminium (Doebner und v. Miller[4]); und ebenso auch unter Verwendung von gewöhnlichem Aldehyd, Acetal, Crotonaldehyd, Aldol (Doebner und v. Miller), oder von Milchsäure (vgl. Wallach und Wüsten[5]) statt des Paraldehydes; ferner bei der Einwirkung von Aldehyd auf die wässerige oder alkoholische Lösung von salzsaurem Anilin und darauf folgendes Erhitzen der zuerst entstandenen Base, $C_{18}H_{20}N_2$, mit Chlorzink (G. Schultz[6]).

Entsteht auch beim Erhitzen von Anilin, Nitrobenzol und Schwefelsäure mit Crotonaldehyd (Skraup[7]).

Chinaldin entsteht ferner aus Acetonylchinolin, $C_9H_6N.CH_2.CO.CH_3$ (aus o-Nitrocinnamylaceton, $C_6H_4{<}^{NO_2}_{CH=CH-CO-CH_2-CO-CH_3}$, und Zinnchlorür), beim Erhitzen mit starker Salzsäure oder 20procentiger Schwefelsäure während mehrerer Stunden auf 160 bis 170°, unter Abspaltung von Essigsäure (E. Fischer und Kuzel[8]).

Chinaldin bildet sich bei der Reduction von Orthonitrobenzylidenaceton (durch Nitrirung von Benzylidenaceton, $C_6H_5.CH=CH.CO.CH_3$, erhalten) mit Zinnchlorür (V. B. Drewsen[9]).

Nach P. Friedländer und Göhring[10]) aus o-Amidobenzaldehyd und Aceton bei gewöhnlicher Temperatur, bei Gegenwart von Natronlauge.

Entsteht ferner beim Erhitzen von Aniluvitoninsäure, $C_9H_5N(CH_3)COOH$, mit Kalk (Böttinger[11]).

Endlich wird Chinaldin erhalten durch Reduction des γ-Chlorchinaldins mittelst Jodwasserstoffsäure (Conrad und Limpach[12]), sowie des Bromchinaldins aus Methylketol und Bromoform (Magnanini[13]).

Farbloses, lichtbrechendes Liquidum von schwachem Chinolingeruch. Siedepunkt 238 bis 239°. Tertiäre Base wie das Chinolin. Wird durch Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure in Nitrochinolincarbonsäure, $C_9H_5N.(NO_2)(COOH)$, umgewandelt (Doebner und v. Miller[14]).

---

[1]) B. (1883) 16, 1085. — [2]) Ann. di Chimic. appl. alla Medic. (1881) 257 u. B. (1882) 15, R. 528. — [3]) B. (1881) 14, 2812 u. (1882) 15, 3075. — [4]) B. (1883) 16, 2464; D. R.-P. 24317, Kl. 12 vom 19. August 1882. — [5]) B. (1883) 16, 2007; siehe auch Pictet u. Duparc, B. (1887) 20, 3415. — [6]) B. (1883) 16, 2600; (1884) 17, 1965; D. R.-P. 28217, Kl. 22 vom 20. Juni 1883. — [7]) B. (1882) 15, 897. — [8]) B. (1883) 16, 165. — [9]) Ibid. 1953; D. R.-P. 22138, Kl. 12 vom 25. Juli 1882 (erloschen). — [10]) Ibid. 1835. — [11]) B. (1880) 13, 2165; (1881) 14, 91 u. (1883) 16, 2359; vgl. auch C. Beyer, J. pr. Ch. 33, 393; Küsel, B. (1886) 19, 2249 u. Gieseke, B. (1887) 20, 277. — [12]) B. (1887) 20, 955. — [13]) B. (1887) 20, 2608 u. (1888) 21, 1940; Gazz. chim. (1888) 18, 153 u. A. 242, 348. — [14]) B. (1882) 15, 3076.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat (2 Thle. $KMnO_4$ in 900 Thln. Wasser) liefert in Wasser suspendirtes Chinaldin (6 Thle. Base in 240 Thln. Wasser) Acetylanthranilsäure (Doebner und v. Miller[1]):

$$C_{10}H_9N + O_5 = C_9H_9NO_3 + CO_2.$$

(Daneben entstehen auch Anthranilsäure und Oxalsäure.)

Bei der Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure liefert das Chinaldin Chinaldinsäure (α-Chinolincarbonsäure):

$$C_{10}H_9N + O_3 = H_2O + C_{10}H_7NO_2$$ (Doebner und v. Miller[2]).

Bei der Reduction liefert das Chinaldin Tetrahydrochinaldin.

Mit Phtalsäure bildet Chinaldin das Chinaldingelb (E. Jacobsen und Reimer[3]).

$(C_{10}H_9N.HCl)_2PtCl_4$. Lange, orangerothe Prismen. Schmelzpunkt 226 bis 230°. — $C_{10}H_9N + C_6H_2(NO_2)_3.(OH)$. Hellgelbe Krystalle. Schmelzpunkt 192°. — $(C_{10}H_9N)_2H_2Cr_2O_7$. Lange, schöne, gelbrothe Nadeln. — $C_{10}H_9N.CH_3J$. Citronengelbe, lange Nadeln. Schmelzpunkt 195° [Döbner und v. Miller, Bernthsen und Hess[4]), Möller[5])]. Wird durch Alkalien in das Anhydrid einer Ammoniumbase, $(C_{10}H_9NCH_3)_2.O$, übergeführt. Gelbe, amorphe Flocken (vergl. S. 243). Wird durch Jodwasserstoffsäure in das Jodmethylat zurückverwandelt. — $C_{10}H_9N.C_2H_5J$. Gelbe Nadeln (Spalteholz[6]). Schmelzpunkt 232° (Möller[5]). Giebt mit Alkalien das Anhydrid, $(C_{10}H_9N.C_2H_5)_2O$. — $C_{10}H_9N.C_3H_7J$. Grüngelbe Prismen. Schmelzpunkt 166 bis 167° (Möller[5]). — $C_{10}H_9N.C_4H_9J$. Strohgelbe Tafeln. Schmelzpunkt 172° (Möller[5]).] — $C_{10}H_9N.C_5H_{11}J$. Gelbe Prismen. Schmelzpunkt 175° (Möller[5]). — $C_{10}H_9N.HCO.NH_2$. Nadeln. Schmelzpunkt 76° (Cleve[7]).

Derivate des Chinaldins.

Benzylidenchinaldin, $C_9H_6N—CH=CH—C_6H_5$. Entsteht beim Erhitzen von 1 Mol. Chinaldin mit 1 Mol. Benzaldehyd und etwas Chlorzink auf 160 bis 170° [Wallach und Wüsten[8]), E. Jacobsen und Reimer[9])].

Farblose, glänzende Nadeln. Schmelzpunkt 99 bis 100° (E. Jacobsen und Reimer), 100° (Wallach und Wüsten).

Von Oxydationsmitteln wird Benzylidenchinaldin leicht angegriffen; unter anderem entsteht Paranitrobenzoësäure. Mit Brom liefert das Benzylidenchinaldin ein Additionsproduct von der Formel $C_{17}H_{13}NBr_2$ (weisse Blättchen. Schmelzpunkt 173 bis 174°). Dieses Verhalten spricht für das Vorhandensein einer Doppelbindung, herrührend von der Condensation zwischen Methyl- und Aldehydrest (Wallach und Wüsten):

$$C_9H_6N.CH:CH.C_6H_5 + Br_2 = C_9H_6N.CHBr.CHBr.C_6H_5.$$

$C_{17}H_{13}N.HCl$. Feine, gelbliche Nadeln. — $(C_{17}H_{13}N.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Hellgelbe Krystalle.

[1]) B. (1882) 15, 3077; vgl. auch Drewsen, B. (1883) 16, 1955. — [2]) B. (1883) 16, 2472. — [3]) Ibid. 1084. — [4]) B. (1885) 18, 32. — [5]) A. 242, 300 ff. — [6]) B. (1883) 16, 1851. — [7]) B. (1887) 20, 76. — [8]) B. (1883) 16, 2007, 2832. — [9]) Ibid. 2606.

Pyrochromsaures Benzylidenchinaldin, $(C_{17}H_{18}N)H_2Cr_2O_7 + 2^1/_2 H_2O$. Röthlichgelbe, feine Nadeln (Jacobsen und Reimer). (Weitere Condensationsproducte des Chinaldins mit Aldehyden s. u.)

Chinophtalone. Unter Chinophtalonen versteht man Verbindungen, welche durch die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid und Chlorzink auf die Homologen des Chinolins entstehen.

Zur Bildung der Chinophtalone ist die Anwesenheit von mindestens einer Methylgruppe in der Base erforderlich, weswegen die Homologen des Chinolins Chinophtalone liefern, das Chinolin selbst aber nicht.

Chinolingelb (Chinaldinphtalon) (Chinophtalon), $C_{18}H_{11}NO_2$. Entsteht beim Erhitzen von Chinaldin mit Phtalsäureanhydrid und Chlorzink [E. Jacobsen und Reimer [1]), Traub [2])].

Feine, goldgelbe Nadeln. Schmelzpunkt 234 bis 235°. Sublimirt unzersetzt; ist unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Aether, leichter in kochendem Alkohol und besonders in Eisessig. Verdünnte Lösungen des Chinolingelbs färben Seide und Wolle ohne Beize lebhaft gelb [3]); die Färbung widersteht sowohl dem Lichte wie der Einwirkung von Säuren und Alkalien.

Das Chinolingelb besitzt keine basischen Eigenschaften mehr; in concentrirter Schwefelsäure ist es unverändert löslich. Wird beim Behandeln mit Chlorsulfonsäure in eine Sulfosäure übergeführt, deren Natriumsalz das Chinolingelb des Handels darstellt. Giebt mit alkoholischem Ammoniak erhitzt Chinophtalin, $C_{18}H_{12}N_2O$ (schwach basisch [4]). Wird durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure in Phtalsäure und salzsaures Chinaldin zerlegt (Jacobsen und Reimer [5]).

β-Methylchinolin, $C_9H_6N.CH_3$. (Py-2-Methylchinolin.) Entsteht (neben α-Aethyl-β-methylchinolin) beim Erhitzen von Anilin mit einem Gemisch von Propionaldehyd, Methylal (oder Formaldehyd) und Salzsäure (v. Miller und Kinkelin [6]). Wird erhalten bei der Destillation der β-Methylchinolin-α-carbonsäure, $C_9H_5N(CH_3)COOH$, mit Natronkalk oder beim Erhitzen für sich auf 160° (Doebner, von Miller und Kugler [7]), sowie auch aus Methylhydrozimmtsäure (Riedel [8]).

Prismatische Säulen. Schmelzpunkt 10 bis 14°. Siedepunkt 250 bis 255° (bei 725 mm Druck). Giebt oxydirt β-Chinolincarbonsäure, $C_9H_6N.COOH$. Hieraus ergiebt sich die β-Stellung der Methylgruppe.

$(C_{10}H_9NHCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe Nadeln. — $C_{10}H_9N.HCl.AuCl_3$. Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 145°. — $C_{10}H_9N.C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 187°. — $C_{10}H_9N.CH_3J$. Schmelzpunkt 221°. — $C_{10}H_9N.C_5H_{11}J$. Schmelzpunkt 215°. — Giebt mit Chinolinjodamylat und Kalihydrat erhitzt keinen cyaninartigen Farbstoff.

---

[1]) B. (1883) 16, 513, 1082 u. 2602. — [2]) Ibid. 297 u. 878; vgl. auch Traub u. Schärges, B. (1884) 17, 2618. — [3]) B. (1883) 16, 1892 (D. R.-P. 23 188, Kl. 22 v. 4. Nov. 1882 u. D. R.-P. 25 144, Kl. 22 v. 18. April 1883). An Stelle von Phtalsäure lassen sich gechlorte, nitrirte Phtalsäuren und Phtalimid, anstatt Chinaldins seine Homologen, ferner die im Theer von 250 bis 300° enthaltenen Basen zur Farbstoffgewinnung verwenden. — [4]) D. R.-P. Nr. 27 785, Kl. 22 v. 20. Nov. 1883. — [5]) B. (1883) 16, 1082. — [6]) B. (1887) 20, 1916. — [7]) B. (1884) 17, 1715 u. (1885) 18, 1641. — [8]) B. (1883) 16, 1610.

γ-Methylchinolin, $C_9H_6NCH_3$. Lepidin. Im Steinkohlentheer (identisch mit Iridolin, Williams[1]); unter den Destillationsproducten des Cinchonins mit Aetzkali oder mit Bleioxyd sich findend [Behr und van Dorp[2]), Hoogewerff und van Dorp[3])]; entsteht bei der trockenen Destillation von salzsaurer Tetrahydrocinchoninsäure mit Zinkstaub (Weidel[4]), und synthetisch aus Formaldehyd, beziehungsweise Methylal, Aceton, Anilin und Salzsäure (C. Beyer[5]). Entsteht ferner bei der Destillation des α-Oxylepidins, $C_9H_5N(CH_3).OH$, mit Zinkstaub (Knorr[6]), beim Erhitzen des α-Chlorlepidins, $C_9H_5N(CH_3).Cl$, mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (Knorr[7]), sowie beim Erhitzen der γ-α-Methylchinolincarbonsäure, $C_9H_5N(CH_3)COOH$ (Besthorn und O. Fischer[8]).

Flüssigkeit. Siedepunkt 255°. $(C_{10}H_9N . HCl)_2 . PtCl_4 . 2$ aq. (Williamson, Hoogewerff und van Dorp); krystallisirt wasserfrei in morgenrothen Prismen; nach Knorr (a. a. O.) Schmelzpunkt 226 bis 230°. — $C_{10}H_9N.HCl.AuCl_3$. Schmelzpunkt 191°. — $C_{10}H_9N.C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Schmelzpunkt 209°. — $C_{10}H_9N.CH_3J$. Gelbe Prismen. Schmelzpunkt 173 bis 174°. — $C_{10}H_9N.C_2H_5J$. Prismen. Schmelzpunkt 142 bis 143°. Giebt mit Chromsäure oxydirt Cinchoninsäure, $C_9H_6N.COOH$ (s. d.) (Weidel). — $C_{10}H_9N.C_5H_{11}J$. Gelbe Prismen. Schmelzpunkt 158 bis 160.

Die Cyanine.

Mit diesem Namen wird eine Reihe gefärbter Verbindungen (zum Theil wirkliche Farbstoffe) bezeichnet, welche aus Alkyladditionsproducten des Chinolins und seiner Homologen bei der Einwirkung von Alkalien dargestellt werden.

So sind Cyanine erhalten worden aus Methyl-, Aethyl- und Isoamylhalogenchinolin einerseits, und den entsprechenden Verbindungen des Lepidins u. s. w. andererseits.

Der Werth der Cyanine als Farbstoffe ist ein beschränkter, da ihre geringe Beständigkeit eine grössere Anwendung ausschliesst.

Geschichte der Cyanine. Im Jahre 1856 entdeckte Williams[9]), als er, um Homologe des Chinolins herzustellen, Chinolinalkyljodüre mit Silberoxyd oder Kali behandelte, einen schönen blauen Farbstoff, welchen er „Cyanin" oder „Pelaminjodür" nannte. Williams beschrieb Eigenschaften und Darstellungsweise des Farbstoffes bald genauer[10]); im Jahre darauf veröffentlichte G. Schnitzer[11]) ebenfalls eine Methode zur

---

[1]) Jahresb. 1855, 550; 1856, 536; 1863, 431. — [2]) B. (1873) 6, 753. — [3]) B. (1880) 13, 1639; B. (1883) 16, 1381. — [4]) M. 3, 75 u. B. (1882) 15, R. 732. — [5]) J. pr. Ch. 32, 125 u. 33, 393 ff.; B. (1885) 18, R. 559 u. (1886) 19, R. 345; D. R.-P. 35 133, Kl. 22 vom 14. Juli 1885. — [6]) A. 236, 93. — [7]) A. 236, 99. — [8]) B. (1883) 16, 70. — [9]) Transact. of the R. Soc. of Edinb. 21 (3), 377 u. Jahresber. 1856, 532. — [10]) Chem. News 1, 15; ibid. 2, 219; Chem. Centralbl. 1860, 384; Jahresber. 1860, 735. — [11]) Chem. Centralbl. 1861, 637.

Darstellung des Farbstoffes. Einige Zeit hierauf führte A. W. Hofmann [1]) eine eingehende Untersuchung des Cyanins aus. Derselbe fand, dass das Cyanin ein Gemisch der Jodverbindungen von Chinolin- und Lepidinderivaten vorstellt. Dieses erklärt sich daraus, dass das von Williams benutzte Chinolin (aus Cinchonin), wie er selbst ausdrücklich erwähnt, nicht einheitlich war, sondern ein Gemisch des Chinolins und seiner Homologen enthielt.

Gleichzeitig stellte Williams die Thatsache fest, dass das Steinkohlentheerchinolin (Leukolin) den Farbstoff nicht gab; wonach ein charakteristischer Unterschied dieses Körpers von dem Chinolin aus Cinchonin, welches den Farbstoff liefert, vorzuliegen schien.

G. Nadler und V. Merz [2]) fanden bei einer späteren Untersuchung (1867), dass das im Handel vorkommende Cyanin eine wechselnde Zusammensetzung habe, so dass einzelne Cyanine als Chinolin-, andere als Lepidinderivate angesehen werden mussten.

Ferner stellte M. Ballo [3]) im Jahre 1871 aus Steinkohlentheerchinolin (Leukolin) einen violetten Farbstoff dar, welchen er für ein Cyanin hielt, was jedoch von C. G. Williams [4]) bestritten wurde, welcher annahm, Ballo's Base sei chinolinhaltig gewesen. Vergleiche auch Ad. Schär [5]).

In neuerer Zeit sind endlich die Untersuchungen über Cyanine von verschiedener Seite wieder aufgenommen worden, so von W. Spalteholz [6]) und von Hoogewerff und van Dorp [7]). Durch diese Untersuchungen sind zunächst wenigstens, nachdem inzwischen die Identität des Chinolins aus Cinchonin, desjenigen aus Steinkohlentheer und des synthetisch erhaltenen festgestellt worden, die zur Bildung des Cyanins erforderlichen Bedingungen ermittelt worden.

Cyanin bildet sich nur aus einem Gemisch von Chinolin und seinen Homologen (Lepidin, Chinaldin etc.), nicht aus reinem Chinolin; und zwar nicht nur mit Jodamyl, sondern auch mit anderen Jodiden, sowie mit Bromiden und Chloriden (Methyljodid, Aethylbromid, Benzylchlorid etc.).

Die weiteren Untersuchungen von Hoogewerff und van Dorp [8]) zeigten, dass die Cyaninbildung durch Einwirkung von Kali auf ein Gemisch gleicher Molecüle von Chinolin- und Lepidinalkyljodid unter Austritt von 1 Mol. Jodwasserstoff und wahrscheinlich auch von 1 Mol. Wasserstoff stattfindet, also im Sinne folgender Gleichung, in welcher „X“ und „Y“ Alkylradicale bedeuten:

$$C_9H_7N.XJ + C_{10}H_9NYJ = C_{19}H_{13}N_2XYJ + HJ + H_2.$$

[1]) C. R. 55, 849 u. Jahresber. 1862, 351; Chem. Centralbl. 1863, 353. — [2]) Chem. Centralbl. 1867, 497. — [3]) Dingl. polyt. J. 202, 377 u. Jahresber. 1871, 755. — [4]) Chem. News 25, 284 u. Jahresber. 1872, 1078. — [5]) Jahresber. 1871, 755 u. Viertelj. f. Pharm. 20, 191. — [6]) B. (1883) 16, 1847. — [7]) Rec. trav. chim. 2, 28 f.; ibid. 41 u. 320; B. (1883) 16, R. 1381, 1501; (1884) 17, R. 48 u. (1885) 18, R. 74. — [8]) Rec. trav. chim. 2, 317 bis 326.

Das Radical $C_{19}H_{13}N_2$ nennen Hoogewerff und van Dorp vorläufig Cyanin.

Dimethylcyaninjodid, $C_{21}H_{19}N_2J = C_{19}H_{13}(CH_3)_2N_2J$. Entsteht beim Behandeln einer wässerigen Lösung von Chinolinmethyljodid, $C_9H_7NCH_3J$, mit Lepidinmethyljodür, $C_{10}H_9N.CH_3J$, und mit Kalilauge:

$$C_9H_7N.CH_3J + C_{10}H_9NCH_3J + KOH$$
$$= C_{21}H_{19}N_2J + KJ + H_2O + H_2$$

(Hoogewerff und van Dorp[1]).

Grüne Nadeln oder Tafeln. Schmelzpunkt 291°. Das Salz löst sich wenig in Wasser mit rothblauer Farbe, löst sich schwer in warmem, leichter in verdünntem Alkohol und liefert mit Säuren eine gelbliche Lösung. — Dimethylcyaninchlorid, $C_{21}H_{19}N_2Cl + 5H_2O$. Schmelzpunkt 300°.

Diäthylcyaninjodid, $C_{23}H_{23}N_2J = C_{19}H_{13}(C_2H_5)_2N_2J$. Bildet sich beim Erhitzen von Chinolinäthyljodid und Lepidinäthyljodid mit Aetzkali (Hoogewerff und van Dorp[1]). Schöne grüne, glänzende Prismen (Hoogewerff und van Dorp). Schmelzpunkt 271 bis 273°. Löslich in Alkohol. — Diäthylcyaninbromid, $C_{23}H_{23}N_2Br$. Nadeln. In Alkohol mit rein blauer Farbe löslich.

Ein dem obigen isomeres Diäthylcyaninjodid, $C_{23}H_{23}N_2J$, entsteht auf ganz analoge Weise beim Erhitzen von Chinolinäthyljodid und Chinaldinäthyljodid (Spalteholz[2]), Hoogewerff und van Dorp[3]). Grüne, glänzende Krystalle.

Diamylcyaninjodid, $C_{29}H_{35}N_2J = C_{19}H_{13}(C_5H_{11})_2N_2J (+ 1^1/_2 H_2O)$. Cyanin. Entsteht beim Erhitzen von Amylchinolinjodid und Amyllepidinjodid mit Aetzkali:

$$C_9H_7N.C_5H_{11}J + C_{10}H_9N.C_5H_{11}J + KOH$$
$$= C_{29}H_{35}N_2J + KJ + H_2O + H_2$$

[Hoogewerff und van Dorp[4]); die ältere Literatur siehe Seite 256 f.]. Bildet sich daher auch beim Erhitzen der Amyljodidverbindungen des lepidinhaltigen Chinolins aus Cinchonin.

Cantharidengrüne, orthorhombische Tafeln (aus Alkohol) oder messinggelb bis bronzefarben und anorthisch (triklin), je nach Concentration und Temperatur der Lösung.

Cyanin liefert mit Säuren drei Reihen von Verbindungen, am leichtesten Mono- und Triacide. Die Monacide sind intensiv gefärbt, die Triacide sind farblos. Die letzteren sind leicht zersetzlich und verwandeln sich bei mässigem Erhitzen in gefärbte Diacide.

Alle Cyaninmonacide geben auf Seide ein prachtvolles Blau, das bei Lampenlicht als ebenso schönes Lila erscheint. Am prachtvollsten,

---

[1]) Rec. trav. chim. 2, 317 ff. — [2]) B. (1883) 16, 1851. — [3]) Rec. trav. chim. 3, 337. — [4]) Ibid. 337 ff.; J. B. (1885) 18, R. 75.

er doch am vergänglichsten färbt das borsaure Salz. Wolle wird ohne ize gefärbt. Die Farbe ist gegen Sonnenlicht nicht beständig.

Cyanin ist ein dreisäuriges Diamin. Ueber seine genauere Zusammentzung ist nichts bekannt. Indessen ist bemerkenswerth, dass reines hinolin allein Cyanin nicht zu bilden vermag, sondern zur Farbstoffildung die Anwesenheit einer homologen Chinolinbase erforderlich ist. ielleicht wird die Vereinigung der Chinolinreste durch die Alkylgruppe er homologen Chinolinbase herbeigeführt.

Cyaninperjodid, $C_{29}H_{35}N_2J + J_2$. Entsteht beim Versetzen der lkoholischen Lösung des Cyanins mit einer alkoholischen Jodlösung Hoogewerff und van Dorp [1]). In Alkohol fast unlöslich. Löslich in ceton. Schmelzpunkt 187 bis 189°.

In Bezug auf die Eigenschaften der Salze des Cyanins des Handels, relches nach Hoogewerff und van Dorp (a. a. O.) ein Gemenge dartellt, sei auf die früheren Arbeiten von A. W. Hofmann, Nadler und [erz verwiesen.

Dimethylmethylocyaninjodid,
$_{2}H_{21}N_2J + H_2O$ [$= C_{20}H_{15}(CH_3)_2N_2J + H_2O$]. Entsteht beim Ertzen von Methyl-p-toluchinolinjodid, $C_{10}H_9N . CH_3J$, und Methyllepidindid, $C_{10}H_9NCH_3J$, mit Aetzkali (Hoogewerff und van Dorp [1]). auviolette Nadeln. Schmelzpunkt 275 bis 277°. In Alkohol mit blauer rbe löslich.

Basen $C_{11}H_{11}N$.

Allgemeine Bildungsweisen der Dimethylchinoline.

Aus den drei isomeren Toluidinen entstehen durch Einwirkung von raldehyd drei Methylchinaldine, analog der Bildung des Chinaldins:

$$C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\CH_3\end{matrix} + 2CH_3.COH = 2H_2O + CH_3.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}\overset{H}{C}=\overset{H}{C}\\ | \\ N=C-CH_3\end{matrix}\right. + H_2.$$

Ferner entstehen im Benzolkern substituirte Dimethylchinoline beim nitzen der Xylidine, mit Glycerin, Nitrobenzol und Schwefelsäure.

I. Im Benzolkern substituirte Basen.

Dimethylbenzchinolin, $(CH_3)_2C_6H_2:C_3H_3N$ (2:3 oder 3:4). Entht beim Erhitzen von α-Orthoxylidin, $C_6H_3(NH_2)(CH_3)_2$(1:3:4), mit robenzol, Glycerin und concentrirter Schwefelsäure (Berend [2]).

---

[1]) Rec. trav. chim. 3, 337 ff. u. B. (1885) 18, R. 74. — [2]) B. (1884) 17, 9; s. auch Leeds, B. (1883) 16, 289.

Gelbliche Flüssigkeit. Siedepunkt 273 bis 274°. Giebt mit Py schwefelsäure eine Sulfosäure (Schmelzpunkt 265 bis 266°), welche i Aetzkali geschmolzen ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Dimethy chinophenol bildet.

1-, 3-Dimethylbenzchinolin, $C_6H_2(CH_3)_2 . C_3H_3N$. Xylochinoli Aus α-Metaxylidin, $C_6H_3(CH_3)_2 . NH_2$, durch Erhitzen mit Nitroxyl Glycerin und Schwefelsäure erhalten (Berend [1]).

Flüssigkeit. Siedepunkt 268 bis 269°.

1-, 4-Dimethylbenzchinolin, $C_6H_2(CH_3)_2 . C_3H_3N$. Xylochinoli Durch Condensation von Paraxylidin, $C_6H_3(CH_3)_2NH_2$, mit Nitrobenz Glycerin und Schwefelsäure erhalten (Berend [2]), L. Meyer und Alt Lellmann und Alt [4]).

Flüssigkeit; bei 4 bis 5° erstarrend. Siedepunkt 264 bis 265,

$(C_{11}H_{11}NHCl)_2PtCl_4$. Lichtgelbe, mikroskopische Nadeln.
$(C_{11}H_{11}N)_2H_2Cr_2O_7$. Schmelzpunkt 149°.

II. Im Benzol- und Pyridinkern substituirte Basen.

Orthotoluchinaldin, $CH_3 . C_6H_3 . C_3H_2N . CH_3$. α-o-D methylchinolin. B-1-Py-1-Dimethylchinolin oder Tolumethylchinol Aus o-Toluidin, Paraldehyd und Salzsäure entstehend (Doebner u v. Miller [5]).

Flüssigkeit. Siedepunkt 252°. Wird beim Behandeln mit Zi und Salzsäure in ein Tetrahydrotolumethylchinolin übergeführt.

$(C_{11}H_{11}N)_2H_2Cr_2O_7$. Orangegelbe Nadeln. — $(C_{11}H_{11}N . HCl)_2PtCl_4$. H gelbe Nadeln.

Metatoluchinaldin, $CH_3 . C_6H_3 . C_3H_2N . CH_3$. B-2-, Py-1- methylchinolin oder Metatolumethylchinolin. Aus Metatoluidin t Paraldehyd entstehend (Doebner und v. Miller [6]).

Farblose, lange, strahlenförmig gruppirte Nadeln (aus Alkohol o Ligroïn). Schmelzpunkt 61°. Siedepunkt 264 bis 265°, ohne Zersetzu In Wasser schwer löslich, leicht hingegen in Alkohol, Aether und Ben Zeigt schwachen chinaldinähnlichen Geruch. Mit Salzsäure, Salpet säure, Schwefelsäure bildet die Base leicht lösliche Salze.

Chromsaures Metamethylchinaldin, $(C_{11}H_{11}N)_2H_2Cr_2O_7$. Zolllai orangerothe Nadeln; in kaltem Wasser kaum löslich.

Salzsaures Metamethylchinaldin-Platinchlorid, $(C_{11}H$ $. HCl)_2PtCl_4$. Hellgelbe, büschelig gruppirte Nadeln. In Wasser schwer lösl

Paratoluchinaldin, $CH_3 . C_6H_3 . C_3H_2N . CH_3$. B-3-, Py-1- methylchinolin oder Paratolumethylchinolin. Aus Paratoluidin t Paraldehyd (Doebner und v. Miller [7]).

---

[1]) B. (1884) 17, 2716; s. auch Leeds, B. (1883) 16, 289. — [2]) B. (18 18, 3165. — [3]) Ibid. 2902. — [4]) A. 237, 307 u. B. (1887) 20, R. 169. [5]) B. (1883) 16, 2469. — [6]) Ibid. 2471. — [7]) Ibid. 2470.

Grosse, prismatische Krystalle. Schmelzpunkt 60°; Siedepunkt 266 bis 267° (Doebner und v. Miller); Schmelzpunkt 55°, Siedepunkt 259 bis 261° (Jacobsen und Reimer[1]). Besitzt ausgesprochenen Anisgeruch. In heissem Wasser schwer löslich, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

$(C_{11}H_{11}N)_2Cr_2O_7H_2$. Eigelbe Nadeln. — $(C_{11}H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Fast farblose Nadeln.

Paramethylchinophtalon. Paramethylchinaldinphtalon, $C_{19}H_{13}NO_2$:

$$C_9H_5(CH_3)N.CH.C_2O_2.C_6H_4.$$

Entsteht beim Erhitzen von Paramethylchinaldin, $C_{11}H_{11}N$, mit Phtalsäureanhydrid und Chlorzink (E. Jacobsen und Reimer[1]).

Lange, goldgelbe Nadeln. Gleicht im Aussehen vollkommen dem Chinolingelb. Schmelzpunkt 203°. Sublimirt unzersetzt. Es ist wie das Chinolingelb unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Eisessig und in concentrirter Schwefelsäure. Färbt Wolle und Seide fast ebenso wie Chinolingelb.

Orthomethyllepidin, $CH_3.C_6H_3.C_3H_2N.CH_3$. B-1-Py-3-Dimethylchinolin. Entsteht bei der Destillation des Ortho-γ-Dimethylcarbostyrils (s. d.) mit Zinkstaub (Knorr[2]).

Oel. Siedepunkt 273 bis 274°.

Metamethyllepidin, $CH_3.C_6H_3C_3H_2N.CH_3$. B-2-Py-3-Dimethylchinolin. In gleicher Weise wie die vorige Base aus dem entsprechenden Dimethylcarbostyril erhalten (Knorr[2]).

Oel. Siedepunkt 283°. Analog entsteht:

Paramethyllepidin, $CH_3.C_6H_3.C_3H_2N.CH_3$. B-3-Py-3-Dimethylchinolin.

Oel. Siedepunkt 280° (Knorr[2]).

III. Im Pyridinkern substituirte Basen.

Py-α-β-Dimethylchinolin, $C_9H_5N(CH_3)_2$, β-Methylchinaldin. Entsteht beim Erhitzen von Anilin mit Acetaldehyd und Propylaldehyd (oder mit Tiglinaldehyd) und mit Salzsäure (Rohde[3]). Tafeln. Schmelzpunkt 66°. Siedepunkt 255 bis 260°. — $(C_{11}H_{11}N.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Prismen. — Pikrat. Schmelzpunkt 224°.

Dimethylchinolin, $C_9H_5N(CH_3)_2$. Py-α-γ-Dimethylchinolin. Entsteht bei der Condensation von Anilin mit Aceton oder besser mit Paraldehyd, Aceton und Salzsäure (Beyer[4]). Bildet sich ferner auch

[1]) B. (1883) 16, 2603. — [2]) A. 245, 366 ff. — [3]) B. (1887) 20, 1911 u. (1889) 22, 267. — [4]) J. pr. Ch. 31, 47; 32, 125 u. 33, 393 u. B. (1885) 18, R. 191 u. 559; (1886) 19, R. 344; vergl. auch Engler und Riehm, B. (1885) 18, 2245 u. 3296; sowie A. 238, 1.

durch Condensation von Orthoamidoacetophenon und Aceton mit Natronlauge (O. Fischer [1]); sowie auch durch Condensation des aus Acetylaceton und Anilin erhaltenen Anilides, $CH_3.CO.CH_2C(NC_6H_5)CH_3$, mittelst Schwefelsäure (Combes [2]).

Flüssigkeit. Siedepunkt 264 bis 265°. Stark basisch.

Giebt mit Chromsäure oxydirt α-γ-Methylchinolincarbonsäure, $C_9H_5N(CH_3)(COOH)$.

$(C_{11}H_{11}N . HCl)_2PtCl_4$. Schmelzpunkt 229°. — $(C_{11}H_{11}N)_2 . Cr_2O_7H_2$. Schmelzpunkt 172°. — $C_{11}H_{11}N . C_6H_2(NO_2)_3OH$. Schmelzpunkt 190°. — $C_{11}H_{11}N.CH_3J$. Schmelzpunkt 225 bis 226°. — $C_{11}H_{11}N.C_2H_5J$. Schmelzpunkt 214°.

Das Phtalon, $C_{11}H_9N.C_6H_4(CO)_2$, bildet gelbrothe Nadeln. Schmelzpunkt 237 bis 238°.

Py-β-γ-Dimethylchinolin, $C_9H_5N(CH_3)_2$. Durch Condensation von Anilin mit Isobutylaldehyd, Methylal, Salzsäure und Chlorzink erhalten (v. Miller und Kinkelin [3]). Prismen. Schmelzpunkt 64 bis 65°. Siedepunkt 267°. $(C_{11}H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Schmelzpunkt 268°. — Pikrat. Schmelzpunkt 220°.

Ein zweites Py-β-γ-Dimethylchinolin ist von Knorr [4]) beim Erhitzen von Dimethylcarbostyril mit Zinkstaub erhalten.

Krystalle. Schmelzpunkt 65°. Siedepunkt 290°.

Die Isomerie beider Basen ist noch nicht aufgeklärt.

α-Aethylchinolin, $C_9H_6NC_2H_5$. Entsteht beim Erhitzen von Chinolinäthyljodid, $C_9H_7N.C_2H_5J$, auf 280° neben der γ-Verbindung (Reher [5]). Bildet sich ferner beim Erhitzen der α-Aethylcinchoninsäure, $C_9H_5N(C_2H_5).COOH$, mit Natronkalk (Doebner [6]).

Farblose Flüssigkeit. Siedepunkt 256,6 bis 258,6° (Reher); 245 bis 246° (Doebner). Giebt oxydirt Chinaldinsäure. Wird durch Zinn und Salzsäure zu Tetrahydroäthylchinolin reducirt.

$C_{11}H_{11}NHClHgCl_2$. Schmelzpunkt 118°. — $(C_{11}H_{11}NHCl)_2.PtCl_4$. Tafelförmige Krystalle. Schmelzpunkt 190°. — $C_{11}H_{11}NHClAuCl_3$. Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 142°. — $(C_{11}H_{11}NHCl)_2.SnCl_2 + H_2O$. — $C_{11}H_{11}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$. Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 146 bis 147°.

Py-β-Aethylchinolin, $C_6H_4:C_3H_2N.C_2H_5$. Entsteht durch Destillation von α-β-Aethylchinolincarbonsäure, $C_6H_4:C_3HN(COOH)C_2H_5$ (Kahn [7]); ferner durch Reduction von Aethylchlorchinolin (aus Aethylhydrocarbostyril) mit Jodwasserstoffsäure (Baeyer und Jackson [8]).

Flüssigkeit. Siedepunkt 265°. Wird durch Chromsäure in essigsaurer Lösung in β-Chinolincarbonsäure übergeführt (Riedel [9]). $(C_{11}H_{11}N.HCl)_2PtCl_4$. Nadeln. — Pikrat. Schmelzpunkt 163°.

---

[1]) B. (1886) 19, 1037. — [2]) C. R. 106, 142 u. B. (1888) 21, R. 138. — [3]) B. (1887) 20, 1934. — [4]) A. 245, 364. — [5]) B. (1886) 19, 2995 u. (1887) 20, 2734. — [6]) B. (1887) 20, 279 u. A. 242, 265 ff. — [7]) B. (1885) 18, 3371. — [8]) B. (1880) 13, 121. — [9]) B. (1883) 16, 1609.

γ-**Aethylchinolin**, $C_9H_6NC_2H_5$. Aus Chinolinäthyljodid, $C_9H_7NC_2H_5J$, beim Erhitzen auf 280⁰ (Reher[1]).

Flüssigkeit. Siedepunkt 271 bis 274⁰. Wird durch Oxydation in Cinchoninsäure übergeführt. Wird durch Zinn und Salzsäure zu einem Tetrahydroäthylchinolin reducirt. Giebt beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure eine Sulfosäure.

$C_{11}H_{11}N.HNO_3$. Nadeln. Schmelzpunkt 115,5⁰. — $C_{11}H_{11}N.HCl.HgCl_2$. Nadeln. Schmelzpunkt 154⁰. — $(C_{11}H_{11}NHCl)_2PtCl_4$. Schmelzpunkt 203⁰. — $C_{11}H_{11}N.CH_3J$. Gelbe Krystalle. Schmelzpunkt 149⁰. — $C_{11}H_{11}N.C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 178 bis 180⁰.

Basen, $C_{12}H_{13}N$.

In der Reihe der Homologen des Chinolins mit zwölf Kohlenstoffatomen lässt die Theorie eine Reihe von Isomerien voraussehen. Es sind hier Propyl- und Isopropyl-, Trimethyl- und Aethylmethylchinoline zu erwarten. Nur wenige der hierher gehörigen Basen sind bisher bekannt geworden.

Im Pyridinkern substituirte Basen der Formel $C_{12}H_{13}N$ entstehen bei der Condensation von Propionaldehyd und Anilin bei Gegenwart von rauchender Salzsäure:

$$C_6H_5NH_2 + 2C_3H_6O = 2H_2O + H_2 + C_{12}H_{13}N.$$

Sowohl im Benzol- als im Pyridinkern alkylirte Chinolinbasen, $C_{12}H_{13}N$, entstehen bei der Behandlung der Homologen des Anilins, $C_8H_{11}N$, mit Aldehyd und Salzsäure:

$$C_8H_{11}N + 2C_2H_4O = 2H_2O + H_2 + C_{12}H_{13}N.$$

Auch im Steinkohlentheer findet sich eine Base, $C_{12}H_{13}N$, welche von Williams als Tetrachinolin bezeichnet wird.

1-, 3-, 4-Trimethylbenzchinolin, $C_6H(CH_3)_3:C_3H_3N$. Aus Pseudocumidin, $C_6H_2(CH_3)_3NH_2$, durch Condensation mit Glycerin und Schwefelsäure (Berend[2]).

Farblose Prismen. Schmelzpunkt 42 bis 43⁰. Siedepunkt 285 bis 287⁰.

Metaisopropylbenzchinolin, $C_6H_3(C_3H_7):C_3H_3N$, Cumochinolin. Durch Reduction des α-Chlorcumochinolins, $C_6H_3(C_3H_7):C_3H_2ClN$ (aus Cumostyril), mit Jodwasserstoffsäure erhalten (Widmann[3]).

Farbloses Oel. $(C_{12}H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Nadeln. Schmelzpunkt 219 bis 220⁰. — Pikrat. Schmelzpunkt 205 bis 206⁰. — Chromat. Schmelzpunkt 92⁰.

---

[1] B. (1886) 19, 2999 u. (1887) 20, 2734. [2] B. (1885) 18, 374. [3] B. (1886) 19, 255.

[illegible] Entsteht
[illegible] NH_2. mit Paraldehyd
[illegible] oder monokline Prismen.
[illegible] $N.H_2SO_4 + H_2O$. Na-
[illegible] — Pikrat. Schmelz-
[illegible]

[illegible] $HN(CH_3)_2$. B-1-
[illegible] und Acetylaceton
[illegible]

[illegible] $HN(CH_3)_2$. B-3-Me-
[illegible] Vereinigung von Para-
[illegible]
[illegible] 277 bis 278°.

[illegible] Entsteht
[illegible] $CH_3.C_6H_3C_3HN$
[illegible] bis 60°. Siede-
[illegible]

[illegible] Aus dem Anilid
[illegible] durch Con-
[illegible]

[illegible] Py-1-2-Aethyl-
[illegible]
[illegible] und Anilin bei
[illegible] Kugler[2].
[illegible] Siedepunkt
[illegible]-3-methylchinolin
[illegible] Wird durch Zinn
[illegible] reducirt.

[illegible] Zwillingskrystalle. —
[illegible] — $H_2Cr_2O_7$.
[illegible] Schmelz-
[illegible]

[illegible] Entsteht beim
[illegible] $COOH$. mit Na-

[1]) B. [illegible] 20 [illegible] B. [illegible] 17. 653 u. Merz. ibid. [illegible] C. R. 106. [illegible] B. [illegible] 21. R. [illegible] — [3]) J. pr. Ch. 32. 240 u. B. [illegible] 18 [illegible] J. pr. Ch. 38. 4 u. B. 1888 21. R. 573, vgl. auch [illegible] C. R. 106. 144 — [illegible] B. [illegible] 18. 3395. — [5]) C. R. 106. 143 u. B. [illegible] 21 R. [illegible] — [6]) B. (1884) 17. 1714.

tronkalk (Doebner[1]); ferner durch Condensation von Anilin mit Acetaldehyd, Isobutylaldehyd und Salzsäure (v. Miller[2]). Oel. Siedepunkt 255°. $(C_{12}H_{13}N.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Nadeln. — Pikrat. Schmelzpunkt 150°.

Py-β-Isopropylchinolin, $C_6H_4:C_3H_2N.(C_3H_7)$. Wird erhalten durch Destillation von Py-β-Isopropyl-α-chinolincarbonsäure, $C_6H_4.C_3HN.(C_3H_7)(COOH)$ [aus Py-β-α-Isopropylisobutylchinolin, $C_6H_4.C_3HN(C_3H_7)C_4H_9$, durch Oxydation] (Spady[3]).

Flüssigkeit. Siedepunkt 275 bis 280°. Erstarrt unter 10°. $C_{12}H_{13}N.HCl$. Nadeln. — $(C_{12}H_{13}NHCl)_2PtCl_4$. Nadeln.

Basen, $C_{13}H_{15}N$.

Tolu-α-äthyl-β-methylchinolin, $C_6H_3(CH_3):C_3H(C_2H_5)(CH_3)N$. Durch Vereinigung der drei isomeren Toluidine mit Propionaldehyd und Salzsäure sind drei isomere Basen dieser Zusammensetzung dargestellt worden (Harz[4]):

B-1-Methyl-Py-α-Aethyl-β-Methylchinolin. Aus Orthotoluidin.

Monokline Krystalle. Schmelzpunkt 44°. Siedepunkt 279 bis 280°. $(C_{13}H_{15}NHCl)_2PtCl_4$. Blättchen. — $C_{13}H_{15}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$. Gelbe Blättchen. Schmelzpunkt 187°.

B-2-Methyl-Py-α-Aethyl-β-Methylchinolin. Aus Metatoluidin.

Rhombische Blätter. Schmelzpunkt 40 bis 41°. Siedepunkt 288 bis 292°. $(C_{13}H_{15}N.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Blättchen oder Nadeln. — $C_{13}H_{15}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$. Nadeln. Schmelzpunkt 219 bis 220°.

B-3-Methyl-Py-α-Aethyl-β-Methylchinolin. Aus Paratoluidin.

Rhombische Krystalle. Schmelzpunkt 54°. Siedepunkt 287 bis 288°. Wird durch Zinn und Salzsäure unter Aufnahme von vier Wasserstoffatomen zu einer Base, $C_{13}H_{19}N$, reducirt. $C_{13}H_{15}N.HCl$. Schwer krystallisirender Syrup. — $(C_{13}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Orangerothe Nadeln. — $C_{13}H_{15}N.H_2Cr_2O_7$. Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 177°. — $C_{13}H_{15}N.CH_3J + H_2O$. Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 218°. — $C_{13}H_{15}N.C_2H_5J$. Krystalle. Schmelzpunkt 112 bis 114°.

Trimethylchinaldin, $(CH_3)_3C_6H.C_3H_2N(CH_3)$ (B-1-, 3-, 4-, Py-α-). Entsteht beim Erwärmen von Pseudocumidin, $C_6H_2(NH_2)(CH_3)_3$, mit Paraldehyd und Salzsäure (Doebner und v. Miller[5]).

---

[1]) B. (1887) 20, 279 u. A. 242, 265 ff. — [2]) B. (1887) 20, 1908 f. — [3]) B. (1885) 18, 3383. — [4]) Ibid. 3384 ff. — [5]) B. (1884) 17, 1710.

[illegible]

[illegible] 20 [illegible] A. 242 [illegible] — [illegible] B. [illegible] 20 [illegible] 18. 144 — [illegible] Jahresber. [illegible]

Die Chinolinbase, $C_{16}H_{21}N$, Butylpropylchinolin, entsteht nach denselben Autoren aus Isovaleraldehyd und Anilin nach der Gleichung:

$$C_6H_5NH_2 + 2C_5H_{10}O = 2H_2O + H_2 + C_{16}H_{21}N.$$

Das höchste, kohlenstoffreichste Glied der Homologenreihe des Chinolins endlich, welches 20 Atome Kohlenstoff enthält, entsteht nach Doebner und v. Miller aus Anilin und Oenanthol und wird als **Hexylamylchinolin** bezeichnet.

α-Propyl-β-äthylchinolin, $C_6H_4 : C_3HN(C_3H_7) . (C_2H_5)$ **(Py-1-2-Propyläthylchinolin)**. Entsteht bei der Einwirkung von Normalbutylaldehyd auf Anilin in Gegenwart von Salzsäure (Doebner und v. Miller[1]), Kahn[2]).

Oel. Siedepunkt 290 bis 292°. Giebt mit Chromsäure oxydirt β-Aethylchinolincarbonsäure, $C_9H_5N.(C_2H_5)COOH$.

$C_{14}H_{17}N.HCl + 2H_2O$. Trikline Tafeln. — $C_{14}H_{17}N.HNO_3 + H_2O$. Nadeln. — $C_{14}H_{17}N.C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Gelbe Blättchen. Schmelzpunkt 163°.

α-Isobutyl-β-isopropylchinolin, $C_6H_4 : C_3HN(C_4H_9).(C_3H_7)$ **(Py-1-2-Isobutylpropylchinolin)**. Aus Isovaleraldehyd, $(CH_3)_2.CH.CH_2.COH$, Anilin und Salzsäure entstehend (Doebner, v. Miller und Spady[1]), Spady[3]), indem zunächst Butylpropylacroleïn entsteht:

I. $(CH_3)_2-CH-CH_2-C(H)=O$ + H_2 und $(C_3H_7)C(H_2)-C-HO$ $= H_2O +$ $(CH_3)_2-CH-CH_2-CH=C(C_3H_7)-COH$

II. $C_6H_4\langle NH_2 \; + \; HC-C_4H_9 \,\|\, ; \; H \; O \; C—C-C_3H_7 \; H$ $= H_2O + H_2 + C_6H_4\langle{}^{N=C-C_4H_9}_{C=C-C_3H_7}$ H

Hellgelbes Oel, von chinaldinartigem Geruch. Siedepunkt 295 bis 296°. Giebt mit Chromsäure oxydirt β-Isopropylchinolin-α-carbonsäure, $C_9H_5N(C_3H_7)COOH$.

$C_{16}H_{21}N.HNO_3 + H_2O$. Nadeln. — $C_{16}H_{21}N.H_2SO_4$. Krystallinisch. — $C_{16}H_{21}N.HCl + H_2O$. Blättchen. — $C_{16}H_{21}N.H_2Cr_2O_7$. Orangefarbene Nadeln. — $(C_{16}H_{21}N.HCl)_2PtCl_4$. Gelbe, schwer lösliche Nadeln. — $C_{16}H_{21}N + C_6H_3N_3O_7$. Grosse, gelbe Blätter. — $C_{16}H_{21}N.CH_3J + H_2O$. Gelbe Nadeln.

---

[1]) B. (1884) 17, 1718. — [2]) B. (1885) 18, 3361, vgl. auch v. Miller und Kinkelin, B. (1887) 20, 1939. — [3]) B. (1885) 18, 3373.

α-Hexyl-β-amylchinolin, $C_6H_4 : C_3HNC_6H_{13} . C_5H_{11}$. (Py-1-2-Hexylamylchinolin.) Bildet sich bei der Einwirkung von Oenanthaldehyd (Oenanthol), $CH_3 . (CH_2)_5CO.H$, auf Anilin bei Gegenwart von Salzsäure (Doebner und v. Miller [1]).

Die Reaction verläuft auch hier offenbar in zwei Phasen unter primärer Bildung des Hexylamylacroleïns aus dem normalen Heptylaldehyd (Oenanthol):

I. $CH_3(CH_2)_5CHO + CH_3(CH_2)_4CH_2COH = H_2O + CH_3(CH_2)_5CH{=}C(COH)(CH_2)_4CH_3$

II. $C_6H_4\langle NH_2 , H + OC(H)—C(C_6H_{13})—C_5H_{11}$ ... $C_6H_4\langle{}^{NH_2}_{H} + {}^{HC—C_6H_{13}}_{OC(H)—C—C_5H_{11}} = H_2O + C_6H_4\langle{}^{N=C—C_6H_{13}}_{C(H)=C—C_5H_{11}} + H_2$.

Oel. Siedepunkt zwischen 320 und 360°. Nur noch sehr schwach basisch.

$C_{20}H_{29}N + C_6H_3N_3O_7$. Gelbe, schwer lösliche Nadeln. — $(C_{20}H_{29}N . HCl)_2PtCl_4$. Grosse, gelbe Blätter.

Chinolinbasen mit ungesättigter Seitenkette.

α-Vinylchinolin, $C_9H_6N . CH : CH_2$ (Py-1-Chinolyläthylen). Entsteht beim Erhitzen des bromwasserstoffsauren Salzes der Chinolylbrompropionsäure, $C_9H_6N . CHBr . CH_2COOH$, mit einer Lösung von Kaliumcarbonat (Einhorn und Lehnkering [2]), neben Chinolyl-β-Milchsäure (s. d.). Oel.

$(C_9H_6N . CH : CH_2 . HCl)_2PtCl_4 + 4 H_2O$. Orangefarbene Nadeln. Schmelzpunkt 186 bis 187°.

α-Allylchinolin, $C_9H_6NCH:CH.CH_3$. Aus Chinaldin durch Condensation mit Paraldehyd bei 210° erhalten (v. Miller und Eisele [3]). (Vergl. auch die Bildung des α-Allylpyridins aus α-Picolin und Paraldehyd, Seite 65.)

Flüssigkeit. Siedepunkt 249 bis 253°.

$(C_{12}H_{11}N . HCl)_2PtCl_4$. Gelbe Täfelchen.

---

[1]) B. (1884) 17, 1719. — [2]) A. 246, 172. — [3]) B. (1887) 20, 2041 und 2043.

Halogenderivate der Chinolinbasen.

Die Halogenderivate der Chinolinbasen entstehen:

1) Durch directe Einwirkung der Halogene auf Chinolinbasen. Hierbei findet aber zunächst eine Anlagerung des Halogens statt, und erst bei höherer Temperatur wandeln sich die Additionsproducte in Substitutionsderivate um.

2) Durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Oxychinoline.

3) Durch die Skraup'sche Synthese aus halogensubstituirten Amidokörpern, z. B. Chlorchinolin aus Chloranilin.

4) Die homologen halogensubstituirten Chinolinbasen entstehen auch aus halogensubstituirten aromatischen o-Amidoaldehyden, durch Condensation mit Ketonen oder Aldehyden.

5) Ferner können halogensubstituirte Chinolinbasen durch Einwirkung von Chlorphosphor auf Malonanilid- oder Toluidsäuren gewonnen werden.

6) Endlich sind Halogenderivate der Chinolinbasen aus Indolabkömmlingen durch Einwirkung von Chloroform oder Bromoform gewonnen.

Was das Verhalten der im Pyridinkern substituirten Chlorchinoline anbetrifft, so ist das Halogenatom je nach seiner relativen Stellung in Bezug auf den Stickstoff verschieden fest gebunden. Während das Chlor an der α-Stelle leicht gegen andere Gruppen ausgetauscht werden kann, und auch das an der γ-Stelle befindliche Chloratom verhältnissmässig leicht noch ersetzt wird, zeigt das Halogenatom in der β-Stellung eine viel grössere Beständigkeit.

I. Chlorderivate.

Durch directe Einwirkung von Chlor auf Chinolin in essigsaurer Lösung entsteht ein Trichloroxychinolin (s. d.) [Rotheit, J. pr. Ch. **29**, 300 u. B. (1884) **17**, R. 330]; ebenso wirkt unterchlorige Säure gleichzeitig chlorirend und oxydirend auf Chinolin [Erlenmeyer und Rosenhek, B. (1886) **19**, 489; Einhorn und Lauch, A. **243**, 342]. Antimonpentachlorid wandelt Chinolin bei höher Temperatur in Trichlorbenzol um [Smith und Davis, B. (1883) **16**, 243].

Monochlorchinoline, C_9H_6ClN.

Orthochlorchinolin. Bisher nicht rein dargestellt (cf. Einhorn und Lauch, A. **243**, 361).

Metachlorchinolin, C_9H_6ClN. (B-2-Chlorchinolin.) Aus Metachloranilin, Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure neben der

Ana-Verbindung (s. d.) entstehend (vergl. S. 239) (La Coste und Bodewig [1]), La Coste [2]).

Farblose, stark lichtbrechende, ölige Flüssigkeit. Siedepunkt 257°. Bei niederer Temperatur erstarrend. Giebt mit Salpetersäure das sogenannte β-Nitro-m-Chlorchinolin (s. d.). Das m-Chlorchinolinmethylchlorid wird durch Kaliumpermanganat in Methylformyl-o-amidochlorbenzoësäure, $C_6H_3Cl(COOH).N\begin{smallmatrix}\diagup COH\\ \diagdown CH_3\end{smallmatrix}$, und in Methylpseudochlorisatin,

$$C_6H_3Cl\begin{smallmatrix}CO\\ \\ N\,CH_3\end{smallmatrix}\!\!>CO$$

übergeführt (La Coste und Bodewig [3]).

$C_9H_6ClN.HCl$. Farblose Tafeln oder Nadeln. — $(C_9H_6ClN.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe Nadeln. — $(C_9H_6ClN)_2.H_2Cr_2O_7$. Zu Warzen vereinigte Nadeln. In Wasser ziemlich leicht löslich. Schmelzpunkt 109°. — $C_9H_6ClN.CH_3J$. Citronengelbe Nadeln. Schmelzpunkt 231 bis 232°.

Anachlorchinolin, C_9H_6ClN (B-4-Chlorchinolin). Neben der Metaverbindung nach der Skraup'schen Methode aus Metachloranilin sich bildend. Die Trennung beider Isomeren geschieht vermittelst der Chromate (La Coste und Bodewig [1]), La Coste [2]). Entsteht ferner aus dem Ana-Amidochinolin, $C_9H_6N.NH_2$, durch Diazotirung und Behandeln mit Kupferchlorür nach der Sandmeyer'schen Methode (Freydl [4]).

Feine Nadeln oder glänzende Prismen. Schmelzpunkt 31 bis 32°. Siedepunkt 267 bis 268°. Giebt mit Salpetersäure behandelt das α-Nitro-ana-Chlorchinolin (s. d.).

$(C_9H_6ClN)_2.H_2Cr_2O_7$. Hellgelbe Nadeln. In Wasser schwer löslich. Schmelzpunkt 165° (La Coste), 120° (Freydl).

Parachlorchinolin, C_9H_6ClN. Aus p-Chloranilin beim Erhitzen mit Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure (La Coste [5]).

Schwach aromatisch riechendes Oel. Siedepunkt 256° (La Coste), 261° (Skraup [6]).

$(C_9H_6ClN.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ (Skraup [6]). Hellgelber Niederschlag. — $C_9H_6ClN.CH_3J$. Krystallinisch. — $(C_9H_6ClNCH_3Cl)_2PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle.

α-Chlorchinolin, C_9H_6ClN (Py-1-Chlorchinolin). Aus Oxychinolin (Carbostyril), $C_9H_6N.OH$, und Phosphorpentachlorid (Friedländer und Ostermaier [7]).

Lange Nadeln. Schmelzpunkt 37 bis 38°. Siedepunkt 266 bis 267°. Nahezu unlöslich in Wasser, äusserst leicht löslich in Alkohol und Aether. Schwach basisch; die Salze werden durch Wasser zerlegt. Beim Erhitzen

---

[1]) B. (1884) 17, 926. — [2]) B. (1885) 18, 2940; vergl. auch Freydl, M. 8, 582. — [3]) B. (1885) 18, 428. — [4]) M. 8, 582 u. B. (1887) 20, R. 723. — [5]) B. (1882) 15, 559. — [6]) Ibid. 894. — [7]) Ibid. 333.

mit Wasser auf 120° spaltet das α-Chlorchinolin Salzsäure ab und bildet α-Oxychinolin zurück; noch leichter wird durch Erhitzen mit Natriumalkoholat das Chloratom herausgenommen, indem sich α-Aethoxylchinolin, $C_9H_6N(OC_2H_5)$, bildet. Ebenso wird das Chloratom auch beim Erhitzen des α-Chlorchinolins mit primären und secundären Aminbasen herausgenommen und durch die Gruppe — NHX bezw. — NXY ersetzt (Friedländer und Weinberg[1]) (s. auch beim Py-1-Amidochinolin). Beim Erhitzen mit Acetamid entsteht Carbostyril neben Acetonitril $C_9H_6N.Cl + C_2H_3O.NH_2 = C_9H_6N.OH + HCl + C_2H_3N$ (Muhlert[2]).

Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Eisessig auf 240° wird Chinolin gebildet. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 140 bis 150° aber entsteht α-Jodchinolin (Friedländer und Weinberg[1]). Beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure entsteht Tetrahydrochinolin, $C_9H_{11}N$.

$(C_9H_6Cl.N.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Nadeln.

Ein isomeres Chlorchinolin, $C_9H_6N.Cl$ (Py-β- oder γ-Chlorchinolin?), bildet sich beim Erwärmen von Kynurin, $C_9H_6N.OH$, mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid (Kretschy[3]).

Krystalle. Löslich in Wasser. Mit Alkoholdämpfen flüchtig.

$(C_9H_6ClN.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Hellgelb.

m-Dichlorchinolin, $C_9H_5Cl_2N$ (B-1-3-Dichlorchinolin). Aus m-Dichloranilin ($NH_2 : Cl : Cl = 1 : 2 : 4$), Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure entstehend (La Coste[4]).

Lange, feine Nadeln. Schmelzpunkt 103 bis 104°.

$(C_9H_5Cl_2N.HCl)_2PtCl_4$.

p-Dichlorchinolin, $C_9H_5Cl_2N$ (B-1-4-Dichlorchinolin). Aus p-Dichloranilin ($NH_2 : Cl : Cl = 1 : 2 : 5$), Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure erhalten (La Coste[4]).

Kurze Nadeln oder lange Tafeln. Schmelzpunkt 92 bis 93°. Unzersetzt flüchtig.

$(C_9H_5Cl_2N.HCl)_2PtCl_4$.

α-β-Dichlorchinolin, $C_9H_5Cl_2N$ (Py-1-2-Dichlorchinolin). Aus α-Hydrocarbostyril, C_9H_9NO, und Phosphorchlorid [Baeyer[5]), Baeyer und Bloem[6])]. Ebenso auch aus α-β-Oxychlorchinolin (s. d.) (Friedländer und Weinberg[7]).

Krystalle. Schmelzpunkt 104 bis 105°. Schwache Base. Wird durch Jodwasserstoffsäure zu Chinolin reducirt. Bildet mit alkoholischem Kali erhitzt β-Chlorcarbostyriläther (Aethoxylchlorchinolin), $C_9H_5NCl(OC_2H_5)$. Mit verdünnter Salzsäure bildet es α-β-Oxychlorchinolin, $C_9H_5N(OH)Cl$ (Friedländer und Weinberg[8]).

---

[1]) B. (1885) 18, 1531. — [2]) B. (1887) 20, 1551. — [3]) M. 2, 77. — [4]) B. (1882) 15, 561. — [5]) B. (1879) 12, 1320; vergl. auch Baeyer und Jackson, B. (1880) 13, 117. — [6]) B. (1882) 15, 2149. — [7]) Ibid. 2681. — [8]) Ibid. 336.

α-γ-Dichlorchinolin, $C_9H_5NCl_2$ (Py-1-3-Dichlorchinolin), $C_9H_5Cl_2N$. Aus γ-Chlorcarbostyril (aus o-Amidophenylpropiolsäure) und Phosphorchlorid (Baeyer und Bloem [1]). Ebenso auch aus dem α-γ-Dioxychinolin (Baeyer und Bloem [1]), Friedländer und Weinberg [2]).

Krystalle. Schmelzpunkt 67°. Siedepunkt 280 bis 282°. Geht beim Erhitzen mit alkoholischem Kali in γ-Chlorcarbostyrilätber, $C_9H_5NCl(OC_2H_5)$, über (Friedländer und Weinberg [3]).

Ein ferneres aus Chinolin und unterchloriger Säure erhaltenes Dichlorchinolin ist noch nicht weiter untersucht (Erlenmeyer und Rosenhek [4]).

α-β-γ-Trichlorchinolin, $C_9H_4NCl_3$. Entsteht bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Malonanilidsäure, $C_6H_5NHCO.CH_2.COOH$ (aus Anilin und Malonsäure bei 105°) (Rügheimer [5]) (vergl. S. 238).

Lange farblose Nadeln. Schmelzpunkt 107,5°. Wird beim längeren Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure zu Chinolin reducirt.

Trichlorchinolin, $C_9H_4NCl_3$. Aus Dichlorcarbostyril und Chlorphosphor (Friedländer und Weinberg [6]).

Nadeln. Schmelzpunkt 160,5°. Schwach basisch.

Ein Trichlorchinolin, $C_9H_4NCl_3$, entsteht ferner beim Behandeln von α-Chorchinolin mit unterchloriger Säure (Einhorn und Lauch [7]).

Nadeln. Schmelzpunkt 211°.

Chlorderivate der homologen Basen.

Dichlor-o-toluchinolin, $CH_3.C_9H_4Cl_2N$ (Dichlor-B-1-Methylchinolin). Entsteht bei der Einwirkung von unterchloriger Säure (aus Chlorkalklösung und Borsäure) auf o-Toluchinolin (Einhorn u. Lauch [8]).

Farblose Nadeln. Schmelzpunkt 275°.

α-β-γ-Trichlororthotoluchinolin, $CH_3.C_9H_3Cl_3N$. Entsteht in kleiner Menge beim Behandeln von saurem malonsaurem Orthotoluidin mit Chlorphosphor neben α-β-Dichlor-γ-oxyorthotoluchinolin (s. d.); sowie aus dieser Verbindung durch Einwirkung von Chlorphosphor (Rügheimer und Hoffmann [9]).

Nadeln. Schmelzpunkt 111 bis 112,5°. Giebt beim Erhitzen mit Salzsäure β-γ-Dichlor-orthotolucarbostyril, $C_{10}H_6Cl_2N(OH)$ (s. d.).

o-Chlor-ana-toluchinolin, $CH_3.C_9H_5ClN$ (B-1-Chlor-4-Methylchinolin). Entsteht beim Erhitzen von Parachlormetatoluidin, $C_6H_3.CH_3.Cl.NH_2$, mit Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure (Gattermann und Kaiser [10]).

---

[1]) B. (1882) **15**, 2149. — [2]) Ibid. 2683. — [3]) Ibid. 2684. — [4]) B. (1886) **19**, 489. — [5]) B. (1884) **17**, 737 u. (1885) **18**, 2975. — [6]) B. (1882) **15**, 1425. — [7]) A. **243**, 342 u. B. (1888) **21**, R. 233, s. auch Anm. 4. — [8]) A. **243**, 361 u. B. (1888) **21**, R. 233. — [9]) B. (1885) **18**, 2983 u. 2985. — [10]) Ibid. 2602.

Farblose Nadeln. Schmelzpunkt 49°. Wird durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Eisessig in ein Toluchinolin (ana?) übergeführt.

$(C_{10}H_8ClN.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbbraune Tafeln oder Nadeln.
$C_{10}H_8ClN.HCl.HgCl_2$. Nadeln.
Schmelzpunkt des Pikrates 172°.

α-β-γ-Trichlor-p-toluchinolin, $CH_3.C_9H_3Cl_3N$. Wird erhalten bei der Behandlung von Malon-p-toluidsäure, $C_7H_7.NH.CO.CH_2.COOH$ (aus Malonsäure und p-Toluidin) mit Phosphorchlorid (Rügheimer und R. Hoffmann[1]).

Lange Nadeln. Schmelzpunkt 134°.

Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 180° wird β-γ-Dichlorparatolucarbostyril, $C_{10}H_6NCl_2(OH)$ (s. d.) gebildet; beim Erhitzen mit Natriumalkoholat entsteht Monochlordioxäthylparatoluchinolin $C_{10}H_6NCl(OC_2H_5)_2$ (s. d.) (Rügheimer und Hoffmann).

B-Dichlorchinaldin, $CH_3.C_9H_4Cl_2N$. Aus einem o-Amidodichlorbenzaldehyd, $C_6H_2NH_2.Cl_2.CHO$, durch Condensation mit Aceton und Natronlauge erhalten (Gnehm[2]) und Knietsch[3]).

Fester Körper von gelblicher Farbe. Schmelzpunkt 46°. Siedepunkt 300°.

Aus der Bildungsweise dieses Dichlorchinaldins folgt, dass die beiden Chloratome jedenfalls im Benzolkern sich befinden; ihre Stellung in demselben ist aber noch unbekannt, da die Constitution des Amidodichlorbenzaldehydes nicht aufgeklärt ist.

β-Chlorchinaldin, $CH_3.C_9H_5ClN$ (Py-α-Methyl-β-Chlorchinolin). Entsteht beim Erhitzen von Methylketol, $CH_3.C_8H_6N$, mit Chloroform und Natriumalkoholat (Magnanini[4]) (vergl. Seite 240 u. 46 f.):

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} \overset{\beta}{CH} \\ NH \end{matrix}\right\rangle \overset{}{C}_{\alpha}.CH_3 + HCClClCl + 2\,KOH$$

$$= C_6H_4\left\langle\begin{matrix} \overset{(\beta)\gamma}{CH} = CCl^{\beta} \\ | \\ N = \underset{\alpha}{C}.CH_3 \end{matrix}\right. + 2\,KCl + 2\,H_2O.$$

Das Kohlenstoffatom des Chloroforms tritt also auch hier in die β-Stellung zum Stickstoffatom, wie bei den Synthesen der Pyridinderivate aus Pyrrol (S. 46 f.).

Farblose Nadeln. Schmelzpunkt 71 bis 72°. Wird schwierig reducirt. Pikrat: Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 223°.

---

[1]) B. (1884) 17, 739 u. B. (1885) 18, 2975. — [2]) B. (1884) 17, 755 u. 1487. — [3]) Ibid. 1273. — [4]) B. (1887) 20, 2608 u. B. (1888) 21, 1940.

γ-Chlorchinaldin, $CH_3.C_9H_5ClN$ (Py-α-Methyl-γ-Chlorchinolin). Aus dem γ-Oxychinaldin, $C_{10}H_8N.OH$, durch Einwirkung von Chlorphosphor erhalten (Conrad und Limpach [1]).

Krystallinisch. Schmelzpunkt 42 bis 43°. Siedepunkt 270°.

Wird beim Erhitzen mit Wasser auf 220° in γ-Oxychinaldin zurückverwandelt. Bildet beim Erhitzen mit Natriummethylat γ-Methoxychinaldin, $C_{10}H_8N.OCH_3$. Setzt sich mit Anilin auf 190° erhitzt in Phenylamidochinaldin, $C_{10}H_8N.NHC_6H_5$ (s. d.) um (vergl. auch das Verhalten des α-Chlorchinolins).

Wird durch Jodwasserstoffsäure in essigsaurer Lösung bei 250 bis 270° in Chinaldin zurückverwandelt.

Beim Erhitzen des feuchten Chlorchinaldins wandelt sich dieses in das salzsaure Salz eines Condensationsproductes, $C_{30}H_{22}N_3Cl.2HCl$, um. (Violettblauer Körper; in Wasser und Alkohol mit intensiv violettblauer Farbe löslich. Giebt mit Natronlauge die freie Farbbase, $C_{30}H_{22}N_3Cl$, als schwach röthlichen Niederschlag. Schmelzpunkt 210 bis 220°.) [Conrad und Limpach [2]).]

Salze des γ-Chlorchinaldins: $(C_{10}H_8ClNHCl)_2PtCl_4$. Gelbe Krystalle. Pikrat: Nadeln. Schmelzpunkt 178°. $C_{10}H_8ClN.Br_4$. Orangefarben. Leicht zersetzlich.

Trichlorchinaldin, $C_{10}H_6NCl_3$. Entsteht als Nebenproduct bei der Darstellung des γ-Chlorchinaldins aus γ-Oxychinaldin und Chlorphosphor (Epstein [3]).

Farblose Nadeln. Schmelzpunkt 102°.

Aus der Bildungsweise ist zu schliessen, dass das eine Chloratom in der γ-Stellung sich befindet. Vielleicht sind die beiden anderen Chloratome in die Methylgruppe eingetreten (Conrad und Limpach [4]).

α-Chlorlepidin, $CH_3.C_9H_5ClN$ (Py-α-Chlor-γ-Methylchinolin). Aus dem α-Oxylepidin durch Einwirkung von Chlorphosphor erhalten (Knorr [5]).

Feine verfilzte Nadeln. Schmelzpunkt 59°. Siedepunkt 296°. Besitzt stechenden Geruch. Schwach basisch.

Geht beim Erhitzen mit Wasser auf 200° wieder in Oxylepidin über. Beim Erhitzen mit Kaliummethylat entsteht das Methoxylepidin, $C_{10}H_8N.OCH_3$; ebenso durch äthylalkoholisches Kali oder Natron das Aethoxylepidin, $C_{10}H_8N.OC_2H_5$. Durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 200 bis 230° wird es in α-Amidolepidin, $C_{10}H_8N.NH_2$, umgewandelt (Klotz [6]). Mit Anilin setzt es sich beim Erhitzen in Phenyllepidinamin, $C_{10}H_8N.NHC_6H_5$ (s. d.) um.

---

[1]) B. (1887) 20, 952. — [2]) Ibid. 957. — [3]) B. (1888) 21, 1983. — [4]) Ibid. 1984. — [5]) A. 236, 97 u. B. (1886) 19, R. 827; vergl. auch Knorr und Antrick, B. (1884) 17, 2878. — [6]) A. 245, 382 u. B. (1888) 21, R. 630.

Mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 170° erhitzt, wird das Chlorlepidin zu Lepidin reducirt.

$(C_{10}H_8ClN.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Prismen.

β-Chlorlepidin, $CH_3.C_9H_5ClN$ (Py-β-Chlor-γ-Methylchinolin). Aus dem Scatol, $CH_3.C_8H_6N$, beim Erhitzen mit Chloroform und Natriumalkoholat entstehend (Magnanini[1]):

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}\overset{\beta}{C}.CH_3 \\ \quad\quad >CH_\alpha \\ NH\end{matrix}\right. + HCClClCl + 2NaOH$$

$$= C_6H_4\left\langle\begin{matrix}\overset{(\beta)\,\gamma}{C}.CH_3{=}C.Cl_\beta \\ \quad\quad | \\ N{=\!=\!=}CH_\alpha\end{matrix}\right. + 2KCl + 2H_2O$$

(vergl. das β-Chlorchinaldin).

Feine seidenglänzende Nadeln. Schmelzpunkt 54 bis 55°. Pikrat: Schmelzpunkt 208 bis 208,5°. Goldchloriddoppelsalz: Schmelzpunkt 163,5 bis 164,5°.

Py-α-β-Chloräthylchinolin, $C_6H_4.C_3HCl(C_2H_5)N$. Entsteht beim Erhitzen von Aethylhydrocarbostyril mit Phosphorchlorid und etwas Phosphoroxychlorid (Baeyer und Jackson[2]).

Krystalle. Schmelzpunkt 72 bis 73°. Schwer löslich in warmem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Schwache Base.

$(C_{11}H_{10}ClN.HCl)_2PtCl_4$. Krystalle.

Durch heisses Wasser wird die freie Base ausgeschieden.

Py-1-Chlordimethylchinolin, $(CH_3)_2C_9H_4ClN$ (Py-2-3-Dimethyl-Py-1-Chlorchinolin). Aus dem Py-2-3-Dimethyl-Py-1-Oxychinolin beim Erhitzen mit Chlorphosphor auf 180° (Knorr[3]).

Krystalle. Schmelzpunkt 131°. Wird beim Erhitzen mit Wasser auf 200° wieder in Dimethyloxychinolin zurückverwandelt. Schwach basisch.

$(C_{11}H_{10}ClN.HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$. Orangefarbene Krystalle.

α-Chlorcumochinolin, $C_3H_7.C_9H_5ClN$ (B-1-Isopropyl-Py-α-Chlorchinolin). Entsteht durch Einwirkung von Chlorphosphor auf Cumostyril, $C_3H_7.C_9H_5N.OH$ (Widmann[4]).

Gelbliches Oel; auch bei niederer Temperatur nicht erstarrend. Schwach basisch. Giebt bei der Reduction mit Jodwasserstoffsäure Cumochinolin, $C_3H_7.C_9H_6N$ (s. d.).

$(C_{12}H_{12}ClN.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe monokline Prismen. Schmelzpunkt 138°.

---

[1]) B. (1887) 20, 2612. — [2]) B. (1880) 13, 120. — [3]) A. 245, 360 u. B. (1888) 21, R. 628. — [4]) B. (1886) 19, 265.

... $(CH_3)_2.C_9H_3ClN$ (B-1-3-Dimethyl-... Entsteht beim Erhitzen von Ortho-... mit Chlorphosphor (Conrad und Lim-... Schmelzpunkt 114°. Siedepunkt 297 bis ... mit Anilin erhitzt Phenylamido-...

... gelbe Nadeln.

... chlorkryptidin. Zorn[2]). ... beim Einleiten von Chlor in ...

... Bromderivate der Chinolinbasen.

... Chinolin entstehen sowohl ... Die Additionsproducte ... können auch aus Brom-... Skraup'schen oder der ... werden. So giebt z. B. Brom-... Bromchinolin.

$$... = ... C_9H_6BrN.$$

... Chinolins.

... (B-1-Bromchinolin). Aus Ortho-... der Skraup'schen Methode erhalten (Claus und ...

... Siedepunkt 300 bis 304°.

... Krystalle. Schmelzpunkt 166°. — ... — $C_9H_6BrN)_2.H_2Cr_2O_7$. Schmelz-... — $C_9H_6BrN.HBr.Br_2$. Orange-... erhitzt ein Dibromchinolin ...

... C_9H_6BrN (B-2-Bromchinolin). Aus dem ... der Skraup'schen Methode neben der Ana-... beider Isomeren geschieht ver-... das salpetersaure Anabromchinolin ... das Nitrat der Metabase schwerer löslich ... (Claus und ...).

... Chem. [2] 8, 303. — [3]) B. (1887) 20, ... Chem. 38, 387 ff. u. B. (1889) 22, R. 102.

Farblose Nadeln. Schmelzpunkt 34°. Siedepunkt 290°.

$C_9H_6BrN.HCl + H_2O$. Krystallinisch. Schmelzpunkt 213°. — $(C_9H_6BrN.HCl)_2PtCl_4$. Krystallinisch. — $C_9H_6BrN.HNO_3$. Nadeln. In Wasser schwer löslich. Schmelzpunkt 199°. — $C_9H_6BrN.CH_3J$. Prismen. Schmelzpunkt 240°. — $C_9H_6BrN.C_2H_5Br$. Seideglänzende Nadeln. Schmelzpunkt 214°. — $C_9H_6BrN.HBr.Br_2$. Weingelbe Krystalle. Schmelzpunkt 106 bis 107°. Giebt auf 200° erhitzt ein Dibromchinolin (Nadeln, Schmelzpunkt 108°).

Anabromchinolin, C_9H_6BrN (B-4-Bromchinolin). Die Darstellung aus Metabromanilin siehe beim Metabromchinolin. Entsteht ferner aus dem Anaamidochinolin, $C_9H_6N.NH_2$, durch Diazotirung und Erhitzen mit Kupferchlorür nach der Sandmeyer'schen Methode (Claus und Vis[1]). Durch diese Bildungsweise ist die Anastellung des Bromamtoms bewiesen.

Nadeln. Schmelzpunkt 48° (52°[2]). Siedepunkt 280°.

$C_9H_6BrN.HCl + H_2O$. Krystallinisch. Schmelzpunkt 225°. — $(C_9H_6BrN.HCl)_2PtCl_4$. Krystalle. — $C_9H_6BrN.HNO_3$. In Wasser leicht lösliche Krystalle. Schmelzpunkt 185°. — $(C_9H_6BrN)_2H_2Cr_2O_7$. Röthlichgelbe Nädelchen. Schmelzpunkt 190°. — $C_9H_6BrN.CH_3J$. Nadeln. Schmelzpunkt 205°. — $C_9H_6BrN.C_2H_5Br$. Nadeln. Schmelzpunkt 290°. — $C_9H_6BrN.HBr.Br_2$. Orangerothe Krystalle. Leicht zersetzlich. Schmelzpunkt 107°. Giebt auf 200° erhitzt ein Dibromchinolin (Nadeln. Schmelzpunkt 119°).

Parabromchinolin, C_9H_6BrN (B-3-Bromchinolin). Aus p-Bromanilin, Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure [La Coste[3]), Claus und Tornier[4])].

Bei niederer Temperatur erstarrend; Schmelzpunkt 24° (La Coste und Sorger[5]). Siedepunkt 284°. Sehr beständig, auch beim Erhitzen mit Natriumalkoholat. Giebt oxydirt Chinolinsäure (Claus und Tornier).

$C_9H_6BrN.HCl + H_2O$. Schmelzpunkt 213°. — $(C_9H_6BrN.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Kleine Nädelchen. — $C_9H_6BrN.HBr$. Nadeln. Schmelzpunkt 256°. — $C_9H_6BrN.HNO_3$. Nadeln. Schmelzpunkt 182°. — $C_9H_6BrN.H_2SO_4 + H_2O$. Täfelchen. Schmelzpunkt 171°. — $(C_9H_6BrN)_2.H_2Cr_2O_7$. Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 179°. — $C_9H_6BrN.H_2C_2O_4 + H_2O$. Nadeln. Schmelzpunkt 62°. — $C_9H_6BrN.C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 216 bis 217°. — $C_9H_6BrN.C_2H_5Br$. Nadeln. Schmelzpunkt 230°. Das bromwasserstoffsaure Salz wird durch Brom bei höherer Temperatur in B-3-Py-γ-Dibromchinolin (s. d.) übergeführt (Claus und Tornier).

(γ?)-Bromchinolin. Entsteht beim Erhitzen einer wässerigen Lösung von salzsaurem Chinolin mit Brom auf 180°, neben Dibrom- und Tribromchinolin (La Coste[6]). Ferner beim Erhitzen von $C_9H_7N.HBr.Br_2$, sowie von $C_9H_7N.C_3H_7Br.Br_2$ (Claus u. Collischonn[7]). Giebt oxydirt Oxalylanthranilsäure, $C_6H_4(COOH).NH.CO.COOH$, und eine Brompyridindicarbonsäure, $C_5H_2BrN(COOH)_2$. Hieraus folgt, dass das Brom in den Pyridinkern eingetreten ist. Da das Bromchinolin nun

---

[1]) J. pr. Ch. 38, 387 u. B. (1889) 22, R. 102. — [2]) J. pr. Ch. 39, 314. — [3]) B. (1882) 15, 558. — [4]) B. (1887) 20, 2874. — [5]) A. 230, 11. — [6]) B. (1881) 14, 915. — [7]) B. (1886) 19, 2508 u. 2763.

beim Erhitzen mit alkoholischem Kali unverändert bleibt, so ist wohl die α-Stellung für das Bromatom ausgeschlossen.

Gelbliches Oel. Siedepunkt 274 bis 276° (Claus[1]). Erstarrt unter 0°; schmilzt bei 12 bis 13°.

$C_9H_6BrN.HCl$. Säulenförmige Krystalle. — $(C_9H_6BrNHCl)_2PtCl_4$. Orangerothe Nadeln. — $C_9H_6BrN.HBr$. Prismen. — Nitrat: Schmelzpunkt 180°. — Sulfat: Schmelzpunkt 182 bis 183°. — $(C_9H_6BrN)_2H_2Cr_2O_7$. Gelbe Prismen. Schmelzpunkt 144 bis 145°. — $(C_9H_6BrN)_2AgNO_3$. Nadeln. Schmelzpunkt 172 bis 173°. Pikrat: Schmelzpunkt 190°. — $C_9H_6BrN.CH_3J$ (La Coste[2]). Goldgelbe Nadeln. — $C_9H_6BrN.CH_3.OH$. Stark alkalisch reagirende Base.

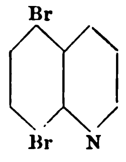
Dimethylbromchinolinoxyd (Anhydrid des Methylbromchinolins), $(C_9H_6BrN.CH_3)_2O$. Entsteht beim Verdunsten der Lösung der freien Base unter Abspaltung von Wasser, oder beim Behandeln des Jodürs mit Natronlauge oder mit Natriumalkoholat.

Glänzende Nadeln. Schmelzpunkt 146 bis 147° (La Coste[7]). $C_9H_6BrN.C_2H_5Br + 2C_2H_5.OH$. Citronengelbe Krystalle. Schmelzpunkt 216° (Claus und Tornier[3]).

2) Dibromchinoline, $C_9H_5Br_2N$. A. Im Benzolkern substituirte Dibromide. o-p-Dibromchinolin, $C_9H_5Br_2N$ (B-1-3-Dibromchinolin). Aus m-Dibromanilin, $C_6H_3Br_2(NH_2)$ ($NH_2:Br:Br = 1:2:4$), Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure entstehend (La Coste[4]).

Feine Nadeln. Schmelzpunkt 100 bis 101°. Unzersetzt flüchtig. $(C_9H_5Br_2N.HCl)_2PtCl_4$.

o-a-Dibromchinolin, $C_9H_5Br_2N$ (B-1-4-Dibromchinolin):



Aus Paradibromanilin, $C_6H_3Br_2NH_2$ ($NH_2:Br:Br = 1:2:5$), Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure entstehend (Metzger[5]).

Ferner bei der Einwirkung von Brom auf salzsaures Chinolin bei 180°, neben γ-Bromchinolin (La Coste[6]).

Lange, weisse Nadeln. Schmelzpunkt 127 bis 128°. Unzersetzt flüchtig.

$C_9H_5Br_2N.HCl$. Kleine Nadeln. — $(C_9H_5Br_2N.HCl)_2.PtCl_4$. — $(C_9H_5Br_2N)_2H_2Cr_2O_7$. Orangerothes Pulver. — $C_9H_5Br_2N.CH_3J$ (La Coste[7]). Feine, hochrothe Nadeln. Verflüchtigt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Wird durch Natronlauge in wässerigen Lösungen in Dibrommethylchinolinanhydrid übergeführt. — $(C_9H_5Br_2N.CH_3)_2O$. Kleine Nadeln. — $(C_9H_5Br_2N.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Gelblichweisses Pulver.

---

[1]) B. (1887) 20, 2872. — [2]) B. (1882) 15, 189 ff. — [3]) B. (1887) 20, 2872. — [4]) B. (1882) 15, 559. — [5]) B. (1884) 17, 190. — [6]) B. (1881) 14, 917; (1882) 15, 557. — [7]) Ibid. 191.

B. Im Benzolkern und im Pyridinkern substituirte Dibromchinoline.

B-3-Py-4-Dibromchinolin, $C_9H_5Br_2N$.

Entsteht bei der Einwirkung von Brom (2 Mol.) auf eine wässerige Lösung von Chinolinparasulfonsäure, $C_9H_6N.SO_2OH$, in der Kälte (Claus und Küttner[1]). Ferner beim Erhitzen des bromwasserstoffsauren p-Bromchinolindibromides, $C_9H_6BrN.HBr.Br_2$, auf 200° (Claus und Tornier[2]), sowie bei der directen Einwirkung von Brom auf Chinolin neben γ-Bromchinolin (s. d.) (La Coste[3]).

Farblose Nadeln. Schmelzpunkt 124°. Sublimirbar.

Da dieses Dibromchinolin aus der Chinolinparasulfonsäure unter Ersetzung der Sulfogruppe durch Brom entsteht, so ist anzunehmen, dass das eine Bromatom wie die Sulfogruppe in die Parastellung (B-3-Stellung) zum Stickstoffatom tritt; und da dieses Dibromchinolin ferner bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat eine Monobrompyridindicarbonsäure, $C_5H_2BrN(COOH)_2$, liefert, welche identisch mit der aus dem γ-Bromchinolin erhaltenen Brompyridindicarbonsäure zu sein scheint, so folgt daraus, dass das zweite Bromatom jedenfalls im Pyridinkern, und wahrscheinlich in der γ-Stellung (Py-4-Stellung) sich befindet (vgl. das γ-Bromchinolin). Hierfür spricht übrigens auch die Entstehung dieses Dibromchinolins neben dem γ-Bromchinolin bei der directen Bromirung des Chinolins.

Bromwasserstoffsaures Dibromchinolin. Schmelzpunkt 213°.

Polybromchinoline von unbekannter Zusammensetzung.

Beim Erhitzen der Dibromide der bromwasserstoffsauren Monobromchinoline, $C_9H_6BrN.HBr.Br_2$, auf höhere Temperatur, werden Dibromchinoline erhalten, welche noch wenig untersucht sind, für die jedoch die Stellung des einen Bromatoms aus ihrer Gewinnungsweise folgt:

1) B-1-Dibromchinolin, $C_9H_5Br_2N$. Aus dem Orthobromchinolin erhalten (Claus und Tornier[4]).

Farblose Nadeln. Schmelzpunkt 90°.

2) B-2-Dibromchinolin, $C_9H_5Br_2N$. Aus dem Metabromchinolin (Claus und Tornier[5]) vgl. auch bez. der Metastellung des einen Bromatoms Claus und Vis[6]).

Nadeln. Schmelzpunkt 108°.

---

[1]) B. (1886) 19, 2884. — [2]) B. (1887) 20, 2877. — [3]) B. (1881) 14, 917 u. (1882) 15, 557. — [4]) B. (1887) 20, 2878. — [5]) Ibid. 2881. — [6]) J. pr. Ch. 38, 387 ff. u. B. (1889) 22, R. 102.

3) B-4-Dibromchinolin, $C_9H_5Br_2N$. Aus dem Anabromchinolin (Claus und Tornier[1]), Claus und Vis[2]).

Nadeln. Schmelzpunkt 119°.

4) Py-γ-Dibromchinolin, $C_9H_5Br_2N$. Aus dem Py-γ-Bromchinolin (Claus und Tornier[3]).

Nadeln. Schmelzpunkt 166°.

5) Ein Dibromchinolin, welches das eine Bromatom im Benzolkern in der Metastellung enthalten muss [also wie das unter 2) aufgeführte B-2-Dibromchinolin] ist endlich erhalten bei der Einwirkung von Brom auf Chinolinmetasulfonsäure, $C_9H_6NSO_2OH$ (Claus[4]).

Nadeln. Schmelzpunkt 255°. Sublimirbar.

6) Tribromchinolin, $C_9H_4Br_3N$. Entsteht bei der Einwirkung von Bromdampf auf Chinolin (Ljubawin[5]), und ebenso auch aus Tetrahydrochinolin und Brom (L. Hoffmann und W. Königs[6]).

Seideglänzende Nadeln. Schmelzpunkt 173 bis 175°.

7) Ferner sind die folgenden nur wenig untersuchten Tribromchinoline durch Einwirkung von Brom auf die wässerigen Lösungen von Chinolinsulfosäuren erhalten worden (vgl. dazu Ljubawin[7]):

(B-1-)Tribromchinolin, $C_9H_4Br_3N$, aus Chinolinorthosulfosäure (Claus und Küttner[8]).

Seideglänzende Nadeln. Schmelzpunkt 198°. Kaum noch basisch. Ein zweites

(B-1-)Tribromchinolin entsteht bei weiterer Bromirung der aus der Chinolinorthosulfonsäure erhaltenen Bromchinolinsulfonsäure, $C_9H_5NBr(SO_2OH)$ (Claus[9]).

Gelbe Prismen. Schmelzpunkt 205°.

(B-2-)Tribromchinolin wird analog erhalten aus Chinolinmetasulfonsäure (Claus[10]).

Nadeln. Schmelzpunkt 199°.

(B-3-)Tribromchinolin aus Chinolinparasulfonsäure (Claus und Küttner[11]).

Seideglänzende Nadeln. Schmelzpunkt 170°.

8) Tetrabromchinolin, $C_9H_3Br_4N$. Entsteht beim Vermischen einer Schwefelkohlenstofflösung von Chinolin und Brom (Claus und Istel[12]); ferner auch neben Tribromchinolin beim Erhitzen von Chinolinsulfosäure mit Brom (Ljubawin[5]).

Lange Nadeln. Schmelzpunkt 119°. Sublimirbar. Wird durch Natriumamalgam zu Dibromtetrahydrochinolin reducirt.

---

[1]) B. (1887) 20, 2881. — [2]) J. pr. Ch. 38, 387 ff. u. B. (1889) 22, R. 102. — [3]) B. (1887) 20, 2874. — [4]) J. pr. Ch. 37, 264 u. B. (1888) 21, R. 293. — [5]) A. 155, 318. — [6]) B. (1883) 16, 736. — [7]) A. 155, 318. — [8]) B. (1886) 19, 2882. — [9]) J. pr. Ch. 37, 268. — [10]) Ibid. 264. — [11]) B. (1886) 19, 2885. — [12]) B. (1882) 15, 820.

9) Ein zweites Tetrabromchinolin entsteht beim Erhitzen von Chinolin mit wässerigem Brom auf 150° (Ljubawin[1]).

Seideglänzende Fasern. Schmelzpunkt 207°.

10) Hexabromchinolin, C_9HBr_6N. Entsteht beim Erhitzen von Chinolsäure, $C_9H_4(NO_2)(OH)_2N$, mit Wasser und Brom (Weidel[2]).

Nadeln. Schmelzpunkt 88 bis 90°. Bei der Reduction mit Natriumamalgam entsteht Chinolin.

III. Bromsubstitutionsproducte der homologen Chinolinbasen.

β-Bromchinaldin, $CH_3 . C_9H_5BrN$ (Py-α-Methyl-β-chlorchinolin).

Aus dem Methylketol beim Erhitzen mit Bromoform und Natriumalkoholat erhalten (Magnanini[3]); vgl. auch beim β-Chlorchinaldin, S. 273.

Farblose Nadeln. Schmelzpunkt 78°. Wird beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor in Chinaldin übergeführt (Magnanini[4]).

Pikrat: Schmelzpunkt 224 bis 225°.

β-Bromlepidin, $CH_3 . C_9H_5BrN$ (Py-β-Chlor-γ-Methylchinolin).

Aus dem Scatol beim Erhitzen mit Bromoform und Natriumalkoholat erhalten (Magnanini[5]), vgl. auch beim β-Chlorlepidin, S. 275.

Krystallinisch. Schmelzpunkt 58,5 bis 59,5°.

Pikrat: Schmelzpunkt 214 bis 215°.

Dibrommethyläthyl-p-toluchinolin, $(CH_3)_2(C_2H_5) . C_9H_2Br_2N$.

Entsteht beim Erhitzen des aus Methyläthyltoluchinolin und Brom in Schwefelkohlenstofflöung erhaltenen, sehr unbeständigen Additionsproducte, $C_{13}H_{15}N . Br_2$ (gelbe Nadeln, Schmelzpunkt 90 bis 91°), auf 100° (Harz[6]).

Nadeln. Schmelzpunkt 143 bis 144°. Bildet wenig beständige Salze.

IV. Jodverbindungen der Chinolinbasen.

Py-α-Jodchinolin, C_9H_6JN. Entsteht beim Erhitzen von Py-α-Chlorchinolin (aus Carbostyril) mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 140 bis 150° (Friedländer und Weinberg[7]).

Nadeln. Schmelzpunkt 52 bis 53°. Nicht unzersetzt destillirbar.

$(C_9H_6JN . HCl)_2 . PtCl_4 + H_2O$. Rothe Nadeln.

---

[1]) Journ. d. russ. chem. Ges. 18, 434. — [2]) A. 173, 95. — [3]) B. (1887) 20, 2610. — [4]) B. (1888) 21, 1940. — [5]) B. (1887) 20, 2613. — [6]) B. (1885) 18, 3388. — [7]) Ibid. 1531.

Ein Jodchinolin, C_9H_6JN, unbekannter Constitution entsteht ferner beim Erhitzen von Chinolin mit Jod, Quecksilberoxyd (oder Jodsäure) und Jodkaliumlösung (La Coste[1]).

Nadeln oder Prismen. Schmelzpunkt 62 bis 63°. Wenig höher als bei 300°, unter Zersetzung siedend. Die Salze werden durch Wasser zerlegt. Die Stellung des Jodatoms ist unbekannt.

$C_9H_6JN.HCl + \frac{1}{2}H_2O$. Hellgelbe Nadeln. — $(C_9H_6JN.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbrothe Nadeln. — $(C_9H_6JN)_2H_2Cr_2O_7$. Gelbe glänzende Nädelchen oder Blättchen. — $C_9H_6JN.CH_3J$. Goldgelbe glänzende Blättchen. — $C_9H_6JN.CH_3Cl + H_2O$. Feine gelblichweisse Nadeln oder honiggelbe Prismen. — $(C_9H_6JNCH_3Cl)_2PtCl_4$. Rothgelbe Krystalle.

Jodorthotoluchinolin, $C_9H_5JCH_3N$. Wird beim Erhitzen von Orthotoluchinolin mit Jod, Quecksilberoxyd und wässeriger Jodkaliumlösung erhalten (La Coste[2]).

Gelblichweisse Nadeln. Schmelzpunkt 73 bis 74°.

$(C_{10}H_8JN.HCl)_2.PtCl_4$. Rothgelbe Blättchen.

Halogenverbindungen der Chinolinbasen mit ungesättigter Seitenkette.

Py-ω-Trichlorpropenylchinolin, $C_9H_6N.CH:CH.CCl_3$. Entsteht bei der Einwirkung von Chlorphosphor auf eine Lösung von Py-ω-Trichlor-α-oxypropylchinolin, $C_9H_5N.CH_2.CH.OH.CCl_3$, in Chloroform (Einhorn und Lehnkering[3]).

Prismatische Blättchen. Schmelzpunkt 145°.

Sulfosäuren der Chinolinbasen.

Chinolin erweist sich gegenüber der Einwirkung von Schwefelsäure als sehr widerstandsfähig. Erst bei der Behandlung der Base mit rauchender Schwefelsäure tritt Sulfurirung des Körpers ein. Aehnlich verhalten sich auch die Homologen des Chinolins. Die Sulfosäuren der Chinolinbasen sind in ihren Eigenschaften und im Verhalten vollständig den aromatischen Sulfosäuren an die Seite zu stellen. Sie sind starke Säuren. Bei der Destillation mit Cyankalium oder Blutlaugensalz liefern sie die Cyanüre (Nitrile von Chinolincarbonsäuren). Hierbei scheinen allerdings Umlagerungen nicht ausgeschlossen zu sein.

Beim Verschmelzen der Sulfosäuren mit Kali wird die Sulfogruppe gegen Hydroxyl ausgetauscht, und es entstehen Hydroxylderivate von Chinolinbasen, Chinophenole oder Oxychinoline.

---

[1]) B. (1885) 18, 780. — [2]) Ibid. 785. — [3]) A. 248, 165.

Bildungsweisen der Sulfosäuren der Chinolinbasen.

I. Die Sulfosäuren der Chinolinbasen entstehen durch Einwirkung von Pyroschwefelsäure auf Chinolin, Chinaldin, Toluchinolin etc. nach der Gleichung:

$$C_nH_{2n-11}N + xH_2SO_4 = C_nH_{2n-11}N(SO_3)_x + xH_2O.$$

II. Sulfosäuren des Chinolins und seiner Homologen entstehen durch Anwendung der Glycerinsynthese auf die Sulfosäuren der Benzolreihe. So liefert Sulfanilsäure mit Glycerin: B-3-Chinolinsulfosäure:

$$C_6H_4{}^{NH_2}_{SO_3H} + C_3H_8O_3 + O = 4H_2O + C_9H_6N(SO_3H).$$

Die Toluidinsulfosäuren liefern Toluchinolinsulfosäuren nach der Gleichung:

$$C_6H_3\begin{matrix}CH_3\\NH_2\\SO_3H\end{matrix} + C_3H_8O_3 + O = 4H_2O + C_9H_5(CH_3)N(SO_3H).$$

III. Behandelt man Amidobenzolsulfosäure mit Aldehyd und Salzsäure, so entsteht ein Homologes der Chinolinsulfosäure, nämlich eine Chinaldinsulfosäure nach der Gleichung:

$$C_6H_4{}^{NH_2}_{SO_3H} + 2C_2H_4O = 2H_2O + H_2 + C_9H_5(CH_3)N(SO_3H).$$

I. Sulfosäuren des Chinolins.

1. Monosulfosäuren.

Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Chinolin können je nach der Höhe der Temperatur, sowie nach dem Gehalte der Säure an Schwefelsäureanhydrid die vier isomeren Sulfosäuren: Ortho-, Meta-, Para- und Anasulfosäure entstehen. Nach Claus[1]) bildet sich beim Sulfoniren des Chinolins mit rauchender, 10 bis 20 Proc. Anhydrid enthaltender Säure bei 125 bis 130° vorzugsweise die Orthosulfosäure neben geringen Mengen von Meta- und Anasulfosäure. Wird die Sulfonirung bei 170 bis 180° ausgeführt, so entstehen nur die Ortho- und die Anaverbindung.

Wird die Chinolinortho-ana- oder -metasulfosäure mit concentrirter (nicht rauchender) Schwefelsäure auf eine nahe an 300° liegende Temperatur erhitzt, so lagern sich diese Säuren in die isomere Chinolinpara-

[1]) J. pr. 37, 260.

sulfosäure um[1]). Daher wird diese auch unmittelbar erhalten beim Erhitzen von Chinolin mit concentrirter Schwefelsäure auf 275 bis 280° [siehe D. R.-P. Kl. 22, Nr. 40901, sowie Georgievics[1]); vgl. auch unten die ferneren Literaturangaben bei den einzelnen Säuren]. Eine höhere Sulfonirung findet nur bei weiterem Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure statt.

Die Trennung der neben einander entstandenen isomeren Monosulfosäuren von einander geschieht mit Hülfe der Quecksilbersalze [metasulfosaures Quecksilber ist in kaltem Wasser unlöslich, das orthosulfosaure Salz darin leicht löslich (La Coste und Valeur[2])]; oder besser mittelst der Calciumsalze. Zuerst scheidet sich das orthosulfosaure Calcium in grossen glasglänzenden, monoklinen Krystallen aus, sodann das anasulfosaure Calcium in Nadeln, und zuletzt das metasulfosaure Calcium in zu Wärzchen vereinigten Nadeln (Claus[3]).

Orthochinolinsulfosäure, $C_9H_6N.SO_2OH$ (B-1-Chinolinsulfosäure). Entsteht beim Erwärmen von Chinolin mit Pyroschwefelsäure neben wenigen Procenten der Meta- und Anachinolinsulfosäure. Die Trennung der Säuren geschieht durch Ueberführen in die Kalksalze; das Calciumsalz der Orthosulfosäure ist erheblich schwerer löslich, als dasjenige der Meta- und Anasulfosäure [Ljubawin[4]), C. Bedall und O. Fischer[5]), La Coste[6]), Riemerschmied[7]), Claus[3])].

Grosse Krystalle. Wird beim Schmelzen mit Aetzkali in Orthooxychinolin, $C_9H_6N(OH)$, übergeführt.

Bei der Destillation mit Cyankalium entsteht Cyanchinolin, $C_9H_6N.CN$. Bei trockener Destillation wird β-Dichinolylin, $C_{18}H_{12}N_2$, gebildet (O. Fischer und van Loo[8]).

Durch Kaliumpermanganat wird die Chinolin-o-sulfosäure zu Chinolinsäure, $C_5H_3N(COOH)_2$, oxydirt (O. Fischer und Renouf[9]). Daneben entsteht Amidosulfobenzoësäure, $C_6H_3.NH_2.SO_3H.COOH$ (1:6:2) (Zürcher[10]).

Die Chinolinorthosulfosäure giebt beim Erhitzen ihres Aethylesters mit Brom in Chloroformlösung auf 180° eine Bromchinolinorthosulfosäure (s. d.) (Claus und Spiess[11]); bei der Einwirkung von Brom auf die wässerige Lösung der freien Säure bei Wasserbadtemperatur aber entsteht ein Tribromchinolin (Claus und Küttner[12]).

$C_9H_6N.SO_3Na + 5H_2O$. Schneeweisse Nadeln. — $C_9H_6N.SO_3K + 2H_2O$. Glänzende farblose, sternförmig gruppirte Säulchen. — $(C_9H_6N.SO_3)_2Pb$. Seideglänzende Krystallsäulchen. — $(C_9H_6N.SO_3)_2Cu + 2H_2O$. Grüne Nadeln. — $(C_9H_6N.SO_3)_2Ca + 9H_2O$. Monokline Krystalle (La Coste

---

[1]) M. 8, 577 und 639; vgl. auch Lellmann und Reusch, B. (1889) 22, 1390. — [2]) B. (1887) 20, 96. — [3]) J. pr. Ch. 37, 260 f. — [4]) A. 155, 311. — [5]) B. (1881) 14, 442, 1366 u. 2574; B. (1882) 15, 683 und 1979, vgl. auch O. Fischer, B. (1887) 20, 731. — [6]) B. (1882) 15, 196. — [7]) B. (1883) 16, 721. — [8]) B. (1884) 17, 1899. — [9]) B. (1884) 17, 755. — [10]) B. (1888) 21, 186. — [11]) J. pr. Ch. 37, 266. — [12]) B. (1886) 19, 2882.

und Valeur[1]). — $C_9H_6N.SO_2Cl$. Farblose Nadeln. Schmelzpunkt 124°. — $C_9H_6N.SO_2NH_2$. Nadeln. Schmelzpunkt 183 bis 184° (Hoogewerff und van Dorp[2]).

$C_9H_6N.SO_2NHBr$. Bei der Einwirkung von Brom und Aetzkali auf das Amid der Chinolinorthosulfosäure entsteht das Kaliumsalz des gebromten Amides (Hoogewerff und van Dorp[2]). Das Kaliumsalz wird durch Essigsäure zerlegt.

Glänzende Nadeln. Schmelzpunkt 137 bis 146°.

$C_9H_6N.SO_2NBrK + 2H_2O$. Gelbe Nadeln.

$C_9H_6N.SO_2OC_2H_5$. Der Aethylester der Chinolinsulfosäure wird erhalten durch Behandeln der freien Säure mit Salzsäure und Alkohol, oder aus dem Silbersalz durch Erhitzen mit Jodäthyl auf 200° (Claus und Küttner[3]). Hierbei wird kein Betaïn gebildet (s. a. die p-Sulfosäure).

Farblose Nadeln. Schmelzpunkt 66°.

Chinolinmetasulfosäure, $C_9H_6N(SO_2OH)$ (B-2-Chinolinsulfosäure). Entsteht beim Erhitzen von Chinolin mit Pyroschwefelsäure neben der Orthosulfosäure auf 125 bis 130°. Die Trennung von der o-Chinolinsulfosäure siehe bei dieser [Bedall und O. Fischer[4]), La Coste[5])].

Farblose, dünne Nadeln. Wird beim Schmelzen mit Aetzkali in Metaoxychinolin, $C_9H_6N(OH)$, umgewandelt. Bei der Destillation mit Cyankalium entsteht Meta-cyanchinolin, $C_9H_6N.CN$.

Die Chinolinmetasulfosäure wird durch Brom bei Wasserbadtemperatur in ein Di- und Tribromchinolin umgewandelt.

$C_9H_6N.SO_3Na + 3H_2O$. Leicht löslich. — $C_9H_6N.SO_3K + 2H_2O$. — $(C_9H_6N.SO_3)_2Ca + 4H_2O\,(5H_2O)$. Nädelchen. — $(C_9H_6N.SO_3)_2Ba + 4H_2O$. — $(C_9H_6NSO_3)Cu + 2H_2O$. Dunkelgrünes Krystallpulver. — $C_9H_6N.SO_2Cl$. Braune zähe Masse. — $C_9H_6N.SO_2NH_2$. Weisses krystallinisches Pulver. Schmelzpunkt 119°.

Chinolinäthyl-m-sulfonbetaïn, $C_9H_6N.SO_3C_2H_5$. Aus dem Silbersalz und Jodäthyl erhalten.

Feine Nadeln. Schmelzpunkt 275°. Zeigt die Eigenschaften der Betaïne (Claus[6]).

Chinolinparasulfosäure, $C_9H_6NSO_2OH + 2H_2O$ (B-3-Chinolinsulfosäure). Wird erhalten aus Paramidobenzolsulfosäure [O. Fischer und Willmack[7]), Happ[8])] beim Erhitzen mit Glycerin und Schwefelsäure. Ferner beim Erhitzen des durch Sulfonirung des Chinolins mit Pyroschwefelsäure erhaltenen Säuregemenges (s. oben) oder des Chinolins selbst mit concentrirter Schwefelsäure auf 275 bis 280°[9]).

---

[1]) B. (1887) 20, 97. — [2]) R. 8, 184. — [3]) B. (1886) 19, 925. — [4]) B. (1882) 15, 684 und 1979. — [5]) Ibid. 196. — [6]) J. pr. Ch. 37, 258 ff. u. B. (1888) 21, R. 293. — [7]) D. R.-P. Kl. 22. Nr. 26430, vom 3. August 1883; B. (1884) 17, 440. — [8]) B. (1884) 17, 192. — [9]) D. R.-P. Kl. 22. Nr. 40901 vom 5. März 1887.

Farblose, stark lichtbrechende, glänzende Nadeln. Verkohlt beim Erhitzen ohne zu schmelzen über 260°.

Giebt beim Schmelzen mit Aetzkali Paraoxychinolin, $C_9H_6N(OH)$.

Die Chinolinparasulfosäure giebt beim Erhitzen mit Brom bei Wasserbadtemperatur ein Tribromchinolin (Schmelzpunkt 170°) (Claus und Küttner[1]).

$C_9H_6N(SO_3K)$. Glänzende Tafeln. — $C_9H_6N(SO_3Na)$. Spiesse. — $(C_9H_6NSO_3)_2Ba$. Blättchen. — $C_9H_6N(SO_3Ag)$. Feine, weisse Nadeln. — $2(C_9H_6NSO_3Ag).C_9H_6NSO_3H$. Nadeln (aus heissem Wasser).

Chinolinparasulfoäthylbetaïn, $C_9H_6N.SO_3C_2H_5 + 2H_2O$. Entsteht beim Erhitzen von Chinolinparasulfosaurem Silber mit Aethylbromid [Claus und Happ[2], Claus und Stegelitz[3]].

Krystalle. Wird durch Alkalien, Aetzbaryt, Silberoxyd oder durch Erhitzen mit Wasser auf höhere Temperatur nicht zerlegt.

$C_9H_6N.SO_3C_2H_5.KBr.Br_3$. Goldgelbe Nadeln. — $C_9H_6N.SO_3C_2H_5.KJ.J_3$. Braune, metallisch glänzende Nadeln. — $C_9H_6N.SO_3C_2H_5.HgCl_2$. Farblose Nadeln.

Chinolinparasulfobenzylbetaïn, $C_9H_6N.SO_3.C_7H_7 + 2H_2O$. Durch Erhitzen des chinolinparasulfosauren Silbers mit Benzylchlorid oder -bromid erhalten.

Glänzende Krystalle. Gegen Alkalien ebenso beständig wie das Aethylbetaïn.

$C_9H_6N.SO_3C_7H_7.KJ.J_3$. Bläulich metallisch schillernde Krystallnadeln. Giebt auf 100° erhitzt ein Atom Jod ab, und schmilzt bei 200° unter Zersetzung (Claus und Stegelitz[3]).

Chinolinanasulfosäure, $C_9H_6N.SO_2OH + H_2O$ (B-4-Chinolinsulfosäure). Entsteht beim Erhitzen von Metaamidobenzolsulfosäure mit Nitrobenzol (oder Nitrophenol), Glycerin und Schwefelsäure (Lellmann und Lange[4]), sowie bei der directen Sulfonirung des Chinolins zwischen 180 und 260° [O. Fischer und Riemerschmied[5]), La Coste und Valeur[6]), Lellmann[7]), Lellmann und Alt[8]), Lellmann und Reusch[9])]. Ueber die Existenz einer zweiten isomeren Chinolinanasulfosäure, der Pseudochinolinanasulfosäure, siehe Lellmann a. a. O.

$(C_9H_6N.SO_3)Ca + 5H_2O$. Nadeln.

2. Chinolindisulfosäuren.

Beim Erhitzen des Chinolins oder der bei Sulfonirung des Chinolins zunächst erhaltenen Chinolinmonosulfosäuren mit rauchender Schwefelsäure auf 250° entstehen zwei isomere Chinolindisulfosäuren neben ein-

---

[1]) B. (1886) 19, 2882. — [2]) B. (1885) 18, 366. — [3]) B. (1886) 19, 921. — [4]) B. (1887) 20, 1446. — [5]) B. (1882) 15, 1979. — [6]) B. (1887) 20, 97. — [7]) Ibid. 2173 u. 3084. — [8]) A. 237, 307. — [9]) B. (1888) 21, 397.

ander. Die Trennung derselben geschieht mit Hülfe der Bariumsalze: das Bariumsalz der sog. α-Säure ist in heissem Wasser leicht löslich. Diese Säure bildet sich stets in grösserer Menge (La Coste und Valeur[1]).

1) α-Chinolindisulfosäure, $C_9H_5N(SO_2OH)_2 + 3H_2O$. Hellgelbe Nadeln; in Wasser leicht löslich.

$C_9H_5N(SO_3)_2Ba + 3H_2O$. Feine Nadeln. — $C_9H_5N(SO_3K)_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Seideglänzende Blättchen. Auch in kaltem Wasser leicht löslich.

2) β-Chinolindisulfosäure, $C_9H_5N(SO_2OH)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Weisse Nadeln (La Coste und Valeur[2]).

$C_9H_5N(SO_3)_2Ba + 2H_2O$. Amorphes, in Wasser schwer lösliches Pulver. — $C_9H_5N(SO_3H)_2 + H_2O$. Krystallinische Krusten.

Eine dritte

Chinolindisulfosäure, $C_9H_5N(SO_3H)_2$, entsteht beim Erhitzen von Tetrahydrochinolin mit concentrirter Schwefelsäure (L. Hoffmann und Königs[3]). Nicht weiter untersucht.

II. Sulfosäuren der homologen Chinolinbasen.

1. Toluchinolinsulfosäuren.

o-Toluchinolin-p-Sulfosäure, $C_9H_5.CH_3N.SO_2OH$ (B-1-3-Methylchinolinsulfosäure). Entsteht aus der o-Amidotoluol-m-sulfosäure, $C_6H_3(CH_3)(NH_2)SO_2OH$, beim Erhitzen mit Glycerin und Schwefelsäure (Herzfeld[4]).

Farblose, schwer lösliche Prismen.

Orthotoluchinolin-ana-sulfosäure, $C_9H_5.CH_3N.SO_2OH$. Entsteht aus der o-Amidotoluol-p-sulfosäure beim Erhitzen mit Glycerin und Schwefelsäure, und bei der Sulfurirung von o-Toluchinolin (Herzfeld[5]).

Flächenreiche, prismatische Krystalle.

$(C_{10}H_8NSO_3)_2Ba$. Rhombische Tafeln. — $C_{10}H_8N(SO_3K)$. Grosse Tafeln.

Paratoluchinolinorthosulfosäure, $C_9H_5N.CH_3.SO_2OH$. Aus p-Amido-toluol-metasulfosäure beim Erhitzen mit Glycerin und Schwefelsäure (O. Fischer und Willmack[6]); ferner beim Erhitzen des Paratoluchinolins mit Pyroschwefelsäure (Herzfeld[7]).

Farblose Blättchen. Wird durch Aetzkali beim Schmelzen in o-Oxy-p-methylchinolin, $C_9H_5N.(OH)(CH_3)$, übergeführt.

$C_{10}H_8NSO_3K$. — $(C_{10}H_8NSO_3)_2Ba$.

---

[1]) B. (1886) 19, 995; (1887) 20, 98 u. 1820. D. R.-P. Kl. 22. Nr. 29920 vom 20. April 1884 (erloschen), cf. B. (1885) 18, R. 12. — [2]) B. (1887) 20, 3199. — [3]) B. (1883) 16, 736. — [4]) B. (1884) 17, 903. — [5]) Ibid. 904 und 1551, vgl. auch D. R.-P. Kl. 22. Nr. 29123 vom 8. Juni 1883. — [6]) B. (1884) 17, 441. — [7]) Ibid. 1552.

[illegible] ilin ent-
[illegible] nach der
[illegible] als Haupt-
[illegible] v. Miller
[illegible] Ortho-
[illegible] Parachinal-
[illegible] gruppe

[illegible] Oxy-

[illegible] Entsteht beim
[illegible] v. Miller[1]).
[illegible] Wasser.
[illegible] über.
[illegible] Entsteht neben

[illegible] als die
[illegible] Schmelzen
[illegible]

[illegible] Entsteht
[illegible]
[illegible] von
[illegible] v. Miller[1]).
[illegible]

[illegible] Entsteht
[illegible] Schwefel-
[illegible]
[illegible] Sehr
[illegible]

[illegible]
[illegible] Aus
[illegible] Schwefel-
[illegible]
[illegible]

[1]) [illegible] Nr. [illegible] vom 2. October 1883; [illegible] Nr. 24517 vom 21. August [illegible]

Xylochinolinmetasulfonsäure, $(CH_3)_2C_9H_4N.SO_2OH$ (B-1-3-imethyl-B-2-Chinolinsulfonsäure). Entsteht beim Erhitzen der aus araxylolsulfosäure beim Nitriren und Reduciren erhaltenen Xylidinsulfoure mit Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure (Nölting und Frühng [1]).

Prismen.

$(C_{11}H_{10}N.SO_3)_2Ba + H_2O$. Nadeln.

Xylochinolinparasulfonsäure, $(CH_3)_2C_9H_4N.SO_3H$ (B-1-4-methyl-B-3-Chinolinsulfonsäure). Aus der Paraxylidinsulfonsäure, $H_2.(CH_3)_2(NH_2)(SO_3H)$ (1, 4, 2, 5), in analoger Weise wie die isomere en erwähnte Säure erhalten (Nölting und Frühling [1]). Entsteht ch bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Paraxylonolin (Nölting und Frühling [1]).

Schwerer löslich als die isomere Säure.

$C_{11}H_{10}N.SO_3K$. Nadeln oder Blättchen. — $(C_{11}H_{10}N.SO_3)_2Ba + 2H_2O$ H_2O).

Py-γ-Aethylchinolinsulfonsäure, $C_2H_5.C_9H_5N.SO_2OH$. Bildet ch beim Erhitzen von Py-γ-Aethylchinolin mit rauchender Schwefelure auf 260° (Reher [2]).

Feine glänzende Nadeln. Bei 315° noch nicht schmelzend.

α-γ-Dimethylchinolinsulfonsäure, $(CH_3)_2C_9H_4N.SO_2OH$. Aus em α-γ-Dimethylchinolin durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure uf 100 bis 130° erhalten (Beyer [3]).

Rhombische Tafeln oder Nadeln.

B-1-3-Dimethylchinaldinsulfosäure, $(CH_3)_3C_9H_3N.SO_2OH$. eim Erhitzen des Dimethylchinaldins mit rauchender Schwefelsäure auf 20 bis 130° entstehend (Panajotow [4]).

Gelbe Nadeln. Bei 260° noch nicht schmelzend.

$[C_{12}H_{12}N(SO_3)]_2Ba + 3H_2O$. Seideglänzende Nadeln.

Py-α-Aethyl-β-Methyl-B-3-Toluchinolinsulfonsäure, $_2H_5)(CH_3)_2C_9H_3N.SO_2OH$. Aus dem Methyläthyltoluchinolin durch nwirkung von rauchender Schwefelsäure erhalten (Harz [5]).

Seideglänzende Schuppen.

$(C_{13}H_{14}NSO_3)_2Ba + H_2O$. Nadeln. — $(C_{13}H_{14}NSO_3)_2Pb + 2C_{13}H_{14}NSO_3H$ $6H_2O$. Nadeln.

Halogensubstituirte Chinolinsulfosäuren.

Die halogensubstituirten Chinolinsulfosäuren können nach folgenden eactionen erhalten werden:

1) Durch Einwirkung eines Halogens (Brom) auf einen Ester einer

[1]) B. (1886) 19, 144 u. B. (1888) 21, 3156. — [2]) B. (1886) 19, 3001. — J. pr. Ch. 33, 408. — [4]) B. (1887) 20, 36. — [5]) B. (1885) 18, 3389.

Chinolinsulfosäure. Bei der Einwirkung von Brom auf die freien Sulfosäuren findet dagegen in der Regel eine Verdrängung der Sulfogruppe durch Brom statt, und es entstehen mehrfach substituirte Bromchinoline (s. diese).

2) Ferner kann eine Bromchinolinsulfosäure erhalten werden durch Sulfurirung eines Bromchinolins mittelst Pyroschwefelsäure.

3) Endlich kann man synthetisch zu einer Bromchinolinsulfosäure gelangen, indem man eine Bromamidobenzolsulfosäure der Skraup'schen Reaction unterwirft (s. u.).

Bromchinolinorthosulfonsäure, $C_9H_5BrN.SO_2OH$. Entsteht beim Erhitzen von Chinolinorthosulfonsäureäthylester mit Brom in Chloroformlösung auf 180° (Claus und Spiess[1]).

Glänzende prismatische Säulen. Oberhalb 350° ohne zu schmelzen sich zersetzend. Giebt beim Behandeln mit Brom ein Tribromchinolin.

$C_9H_5BrN.SO_3Na + H_2O$. Farblose seideglänzende Nadeln. — $(C_9H_5BrN.SO_3)_2Ba$. Krystallinische Krusten. — $(C_9H_5BrN.SO_3)_2Cu + 2H_2O$. Glänzende dunkelgrüne Prismen. — $C_9H_5BrN.SO_2Cl$. Blumenkohlartig geformte Masse. Schmelzpunkt 88°. — $C_9H_5BrN.SO_2NH_2$. Farblose Nadeln. Schmelzpunkt 185°. — $C_9H_5BrN.SO_2OC_2H_5$. Krystallinische Krusten. Schmelzpunkt 98°.

Orthobromanachinolinsulfonsäure, $C_9H_5BrN.SO_2OH + H_2O$. Entsteht beim Erhitzen von Bromanilinmetasulfonsäure mit Nitrophenol, Glycerin und Schwefelsäure (Lellmann und Lange[2]).

Nadeln oder Blättchen. Giebt reducirt Tetrahydrochinolinanasulfonsäure.

$(C_9H_5BrNSO_3)_2Ca + 6\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln.

Parabromchinolinsulfonsäure, $C_9H_5BrN.SO_2OH$. Beim Erhitzen von Parabromchinolin mit Pyroschwefelsäure entstehen zwei isomere Bromchinolinsulfonsäuren neben einander. Beide Säuren werden durch Ueberführung in die Kaliumsalze von einander getrennt. Es krystallisirt zuerst das Kaliumsalz der

α-Säure aus. α-$C_9H_5BrN.SO_3H$ (La Coste[3]). Dünne glänzende Nädelchen.

$C_9H_5BrN.SO_3K$. Prismen. — $(C_9H_5BrNSO_3)_2Mg + 10H_2O$. Krystallblätter. — $(C_9H_5BrNSO_3)_2Ba$. Krystallinischer Niederschlag, sehr wenig löslich in Wasser. — $(C_9H_5BrNSO_3)_2Zn + 4H_2O$. Nadeln. — $(C_9H_5BrNSO_3)_2Mn + 4H_2O$. Hellgrünlichgelbe Nadeln. — $C_9H_5BrN.SO_3Ag$. Glänzende Nadeln.

Die β-Säure, β-$C_9H_5BrN.SO_3H$, krystallisirt in derben Nadeln.

$C_9H_5BrN.SO_3K + 1\frac{1}{2}H_2O$. Durchsichtige Tafeln. — $(C_9H_5BrNSO_3)_2Mg + 9H_2O$. Nadeln. — $(C_9H_5BrNSO_3)_2Ba + 2H_2O$. Nadeln. — $(C_9H_5BrN.SO_3)_2Zn + 9H_2O$. Sechsseitige Tafeln. — $(C_9H_5BrN.SO_3)_2Mn + 6H_2O$. Farblose Tafeln. — $C_9H_5BrN.SO_3Ag$. Glänzende Nadeln.

[1]) J. pr. Ch. 37, 266. — [2]) B. (1887) 20, 3086. — [3]) B. (1882) 15, 1910.

Cyanverbindungen des Chinolins.

Die Cyanchinoline entstehen bei der Destillation der chinolinsulfosauren Salze mit Cyankalium (oder entwässertem gelbem oder rothem Blutlaugensalz):

$$C_9H_{7-x}(SO_3H)_xN + {}_xCNK = C_9H_{7-x}(CN)_xN + {}_xKHSO_3.$$

Beim Erhitzen mit Salzsäure oder alkoholischem Kali werden die Cyanüre verseift unter Bildung von Carbonsäuren des Chinolins:

$$C_9H_{7-x}(CN)_xN + 2_xH_2O = {}_xNH_3 + C_9H_{7-x}(CO_2H)_xN.$$

Die bisher bekannten Cyanchinoline enthalten sämmtlich die Cyangruppe im Benzolkern. Von den vier theoretisch möglichen, im Benzolkern substituirten Cyanchinolinen ist zur Zeit die Metaverbindung noch nicht bekannt (vgl. Lellmann und Reusch[1]). Dagegen sind zwei von einander verschiedene Cyanchinoline erhalten worden, welche beide die Cyangruppe in der Anastellung enthalten. Ueber die Erklärung dieser Isomerie siehe Seite 246.

Orthocyanchinolin, $C_9H_6N.CN$. Aus Orthochinolinsulfosäure bei der Destillation mit Cyankali [O. Fischer und G. Körner[2]), La Coste[3])]. Hierbei entsteht jedoch stets etwas Anacyanchinolin, weil bei der hohen Temperatur eine theilweise Umlagerung stattfindet (O. Fischer und Körner[4]).

Oel. (Schmilzt erst bei 84°, Lellmann und Reusch, s. Anm. [4]). Geht beim Verseifen mit concentrirter Salzsäure in o-Chinolinbenzcarbonsäure über.

Paracyanchinolin, $C_9H_6N.CN$. Bei der Destillation der p-Chinolinsulfosäure mit Cyankalium entstehend [O. Fischer und Willmack[5]), Georgievics[6])].

Kleine gelbliche Warzen. Sublimirt in farblosen Nadeln. In Salzsäure mit intensiv rother Farbe löslich. Schmelzpunkt 131°.

Bildet beim Verseifen p-Chinolincarbonsäure.

Anacyanchinolin, $C_9H_6N.CN$. Beim Glühen von trockenem, orthochinolinsulfosaurem Natrium mit reinem Cyankalium (Bedall und O. Fischer[7]), oder bei der Destillation des Natronsalzes mit Ferrocyankalium entstehend.

Wird ferner erhalten aus dem Anaamidochinolin, durch Diazotirung und Erhitzen der erhaltenen Diazoverbindung mit Kupfercyanür (Freydl[8]).

---

[1]) B. (1888) 21, 401. — [2]) B. (1881) 14, 2574; (1882) 15, 683; (1884) 17, 765. — [3]) B. (1882) 15, 196. — [4]) B. (1884) 17, 765, vgl. jedoch dazu Lellmann und Reusch, B. (1888) 21, 401. — [5]) B. (1884) 17, 440. — [6]) M. 8, 578 u. B. (1887) 20, R. 722. — [7]) B. (1881) 14, 2574. — [8]) M. 8, 581 u. B. (1887) 20, R. 723.

Glänzende Nadeln oder Prismen. Schmelzpunkt 87 bis 88°. Siedet über 360°. Wird von Salzsäure bei 100° langsam, rasch bei 140 bis 150° verseift unter Bildung von Ana-Chinolinbenzcarbonsäure.

Pseudoanacyanchinolin oder Pseudochinolinananitril, $C_9H_6N.CN + 1^1/_2H_2O$. Entsteht beim Erhitzen des Natriumsalzes der Pseudochinolinanasulfonsäure mit Cyankalium [Lellmann[1]), Lellmann und Lange[2]), Lellmann und Reusch[3])].

Nadeln. Schmelzpunkt 70°. Das Krystallwasser entweicht langsam schon beim Liegen an der Luft, und das Nitril schmilzt dann bei 74°; schmilzt wasserfrei bei 89°. Giebt verseift eine Chinolinanacarbonsäure (Schmelzpunkt 338°).

α-Chinolindicyanid, $C_9H_5N(CN)_2$. Entsteht bei der Destillation des α-chinolindisulfosauren Kaliums (s. d.) mit Cyankalium (La Coste und Valeur[4]).

Nadeln. Schmelzpunkt 220 bis 222°. Wird durch Verseifung in α-Chinolindicarbonsäure (Schmelzpunkt 268 bis 270°) übergeführt.

Nitroderivate der Chinolinbasen.

Chinolin ist gegenüber der Einwirkung auch von sehr energisch wirkenden chemischen Agentien sehr beständig, und ist es daher lange Zeit vergebens versucht worden, Nitroderivate des Chinolins darzustellen. So erhielt Ljubawin[5]) beim Kochen von Chinolin mit concentrirter Salpetersäure kein fassbares Reactionsproduct, und gelang es erst Königs, unter Einhaltung gewisser Vorsichtsmaassregeln, Nitro-Chinolin zu erhalten.

Bildungsweisen der Nitroderivate der Chinolinbasen.

I. Chinolin und seine Homologen (Chinaldin etc.) liefern unter dem Einfluss der rauchenden Salpetersäure Nitroderivate nach der Gleichung:

$$C_nH_{2n-11}N + {}_xHNO_3 = C_nH_{2n-(11+x)}(NO_2)_xN + {}_xH_2O.$$

II. Synthetisch entstehen die Nitrochinoline durch Anwendung der Skraup'schen Synthese auf die Nitraniline. Aber nur Ortho- und Paranitranilin liefern hierbei nach der Gleichung:

$$C_6H_4{}^{NO_2}_{NH_2} + C_3H_8O_3 + O = 4H_2O + C_9H_6(NO_2)N$$

ausschliesslich Nitrochinoline.

[1]) B. (1887) 20, 2172. — [2]) Ibid. 1446. — [3]) B. (1888) 21, 397 ff. — [4]) B. (1887) 20, 99. — [5]) A. 155, 311.

Metanitranilin dagegen reagirt zunächst mit zwei Molecülen Glycerin und liefert **Phenanthrolin**:

$$C_6H_4{}^{NO_2}_{NH_2} + 2\,C_3H_8O_3 + H_2 = 8\,H_2O + C_{12}H_8N_2$$

und daneben entsteht in geringerer Menge Metanitrochinolin.

III. Die Homologen des Nitrochinolins (Nitrochinaldin etc.) entstehen bei der Behandlung von o- oder m-Nitranilin mit Paraldehyd und Salzsäure:

$$C_6H_4{}^{NO_2}_{NH_2} + 2\,C_2H_4O = 2\,H_2O + H_2 + C_{10}H_8(NO_2)N.$$

1. Mononitrochinoline, $C_9H_6N(NO_2)$.

Orthonitrochinolin, $C_9H_6N.NO_2$. Entsteht bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure auf Chinolin bei Wasserbadtemperatur (W. Königs [1]). Daneben entstehen auch das Ananitrochinolin, sowie zwei Dinitrochinoline (s. unten). Ferner beim Erhitzen von Chinolinorthosulfosäure mit rauchender Salpetersäure auf 160° (Claus und Küttner [2]). Endlich auch aus o-Nitranilin beim Erhitzen mit Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure (La Coste [3]).

Zolllange Spiesse (aus Alkohol). Schmelzpunkt 88 bis 89° (W. Königs [4]). Nur schwach basisch. Die Salze werden durch Wasser zerlegt. Verbindet sich nicht mit Methyljodid (Claus und Kramer [5]).

Bildet reducirt o-Amidochinolin, $C_9H_6N.NH_2$ (W. Königs). Giebt oxydirt Pyridindicarbonsäure (Claus und Kramer [5]).

$[C_9H_6(NO_2)N.HCl]_2PtCl_4$. Röthlichgelbe Nadeln.

Metanitrochinolin, $C_9H_6N.NO_2$. Wird erhalten beim Erhitzen von Metanitroanilin mit Pikrinsäure, Glycerin und Schwefelsäure (Claus und Stiebel [6]). Daneben entsteht stets in grösserer Menge Phenanthrolin, das durch Behandeln des Rohproductes mit kaltem Petroleumäther entfernt wird (vgl. auch La Coste [7]).

Farblose Nadeln. Schmelzpunkt 131,5°. Giebt reducirt Metaamidochinolin.

$C_9H_6(NO_2)N.HCl$. Gelblichweisse lange Nadeln. Schmelzpunkt 225°. Wird durch Wasser zersetzt. — $(C_9H_6(NO_2)N.HCl)_2.PtCl_4$. Bernsteingelbe prismatische Krystalle. — Nitrat: Atlasglänzende Nadeln.

Paranitrochinolin, $C_9H_6N(NO_2)$. Aus p-Nitranilin, Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure (La Coste [8]). Wie es scheint, entsteht das

---

[1]) B. (1879) 12, 449, vgl. auch Weidel, A. 173, 76. — [2]) B. (1886) 19, 2886. — [3]) B. (1883) 16, 673. — [4]) B. (1881) 14, 99. — [5]) B. (1885) 18, 1245. — [6]) B. (1887) 20, 3095. — [7]) B. (1883) 16, 674. — [8]) B. (1883) 16, 670.

[illegible] Ammonium oder [illegible]

[illegible] Kommunikationsmittel [illegible]

[illegible] Eintragen [illegible]

[illegible] Trennung [illegible]

[illegible]

[illegible] Trennung [illegible]

[illegible] Schmelzpunkt [illegible]

[illegible] Niederschlag [illegible]

[illegible] 18 [illegible] 38 [illegible] — B. 1885 18, 1245. —
[illegible] B. 1882, 15, [illegible] — B. 1885 18, 1245 ff.

3) β-Dinitrochinolin, $C_9H_5N.(NO_2)_2$. Entsteht neben Orthonitrochinolin und dem α-Dinitrochinolin bei energischerer Nitrirung bei höherer Temperatur (das Ananitrochinolin entsteht unter diesen Bedingungen nicht) (Claus und Kramer[1]).

Mikroskopisch kleine weisse Nädelchen. Schmelzpunkt 133 bis 134°. Nicht unzersetzt sublimirbar. Etwas stärker basisch als die α-Verbindung. Wird von Alkalien beim Erwärmen mit dunkelrother Farbe gelöst. Wird durch Zinnchlorür zu Diamidochinolin reducirt. Giebt oxydirt Pyridindicarbonsäure.

$[C_9H_5(NO_2)_2N.HCl]_2.PtCl_4$. Glänzende hellgelbe Blättchen.

Das Verhalten beider Dinitrochinoline bei der Oxydation zeigt, dass beide Nitrogruppen in den Benzolkern eingetreten sind; und jedenfalls muss die α-Verbindung die eine Nitrogruppe in der Orthostellung des Benzolkernes enthalten, da sie auch aus dem Orthonitrochinolin gewonnen werden kann.

Nitroderivate der homologen Chinolinbasen.

Orthonitrochinaldin, $C_9H_5N.(CH_3)NO_2$. Bei der Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf Chinaldin oder von Schwefelsäure auf Chinaldinnitrat, neben dem isomeren Metaderivate entstehend [Doebner und v. Miller[2]), Gerdeissen[3])].

Ferner aus Orthonitranilin und Aldehyd (Doebner, v. Miller und Claus[2]).

Lange Nadeln. Schmelzpunkt 137°.

$C_9H_5(CH_3)(NO_2)N.HCl$. Prismen. — $[C_9H_5(CH_3)(NO_2)N.HCl]_2PtCl_4$. Nadeln. Giebt reducirt Orthoamidochinaldin.

Metanitrochinaldin, $C_9H_5N(CH_3)NO_2$. Bei der Nitrirung von Chinaldin neben dem Orthonitrochinaldin entstehend (Doebner und v. Miller[2]).

Ferner aus Metanitranilin, Acetaldehyd und Salzsäure (Doebner, v. Miller und Claus[2]).

Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt 82°. Ist leichter löslich in verdünntem Alkohol als Orthonitrochinaldin.

Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure liefert es Metaamidochinaldin, $C_{10}H_{10}N_2$.

$C_9H_5(CH_3)(NO_2)N.HCl$. Prismen, leicht löslich in Wasser.
$[C_9H_5(CH_3)(NO_2)N.HCl]_2.PtCl_4$. Warzenförmige Krystallaggregate.

---

[1]) B. (1885) 18, 1243 ff. — [2]) B. (1884) 17, 1700. — [3]) B. (1889) 22, 245.

Nitro-B-1-3-Dimethylchinaldin, $(CH_3)_3C_9H_3N.NO_2$. Bildet sich bei der Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf Dimethylchinaldin in der Kälte (Panajotow[1]).

Lange Nadeln. Schmelzpunkt 92°.

$[(CH_3)_3C_9H_3(NO_2)N.HCl]_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Krystalle.

Nitro-Py-α-Aethyl-β-Methyl-B-paratoluchinolin, $(C_2H_5)(CH_3)_2C_9H_3N.NO_2$. Beim Behandeln des Aethylmethylparatoluchinolins mit Salpeterschwefelsäure erhalten (Harz[2]).

Dicke Nadeln. Schmelzpunkt 109°.

$[(C_2H_5)(CH_3)_2C_9H_3(NO_2)N.HCl]_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Rothgelbe Krystalle.

Halogensubstituirte Nitroverbindungen der Chinolinbasen.

Die halogensubstituirten Nitroverbindungen der Chinolinbasen können erhalten werden:

1) durch Nitrirung der halogensubstituirten Chinolinbasen; und

2) durch Einwirkung von Chlorphosphor auf Nitrooxychinolinverbindungen.

Metachlornitrochinolin, $C_9H_5N.Cl.NO_2$. Bildet sich aus dem Metachlorchinolin bei der Einwirkung von Salpeterschwefelsäure [La Coste und Bodewig[3]), La Coste[4])].

Schmelzpunkt 120 bis 123°. In heissem Alkohol leicht löslich.

Anachlornitrochinolin, $C_9H_5N.Cl.NO_2$. Entsteht bei der Nitrirung des Anachlorchinolins [La Coste und Bodewig[3]), La Coste[4]), Freydl[5])].

Lange farblose Nadeln. Schmelzpunkt 185 bis 186° (La Coste und Bodewig[3]); 140° (Freydl[5]). In Alkohol schwer löslich.

B-Metabromnitrochinoline, $C_9H_5NBr.NO_2$. Das B-2-Bromchinolin wird bei der Einwirkung von Salpeterschwefelsäure in zwei isomere Bromnitrochinoline: die α- und die β-Verbindung, übergeführt. Die Trennung beider Isomeren geschieht dadurch, dass beim Verdünnen mit Wasser das α-Bromnitrochinolin ausgefällt wird, während die β-Verbindung erst beim Versetzen der Lösung mit Alkalien sich ausscheidet (Claus und Vis[6]).

---

[1]) B. (1887) 20, 35. — [2]) B. (1885) 18, 3391. — [3]) B. (1884) 17, 927. — [4]) B. (1885) 18, 2941. — [5]) M. 8, 583. — [6]) J. pr. Ch. 38, 389.

1) α-Nitrometabromchinolin. Grosse farblose Säulen. Schmelznkt 192°.

[$C_9H_5Br(NO_2)N . HCl]_2 . PtCl_4$. Hellrothe Säulen. Bei 240° sich zerzend.

2) β-Nitrometabromchinolin. Nadeln. Schmelzpunkt 142°.

[$C_9H_5Br(NO_2)N . HCl]_2 . PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen.

B-Parabromnitrochinolin, $C_9H_5BrN(NO_2)$. Durch Einwirmg von Salpetersäure auf Bromchinolin erhalten (La Coste [1]).

Gelblichweisse oder farblose Nadeln. Schmelzpunkt 133°. Sublimirt ızersetzt. Schwach basisch.

[$C_9H_5Br(NO_2)N . HCl]_2PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag.

B-Anabromchinoline, $C_9H_5N . BrNO_2$. Auch das Anabromhinolin wird bei der Einwirkung von Salpetersäure und Schwefelsäure ı zwei isomere Bromnitrochinoline übergeführt, von denen die α-Verindung beim Verdünnen der Lösung mit Wasser sich abscheidet (Claus nd Vis [2]).

1) α-Nitroanabromchinolin. Nadeln. Schmelzpunkt 146°.

($C_9H_5Br . NO_2 . N . HCl)_2 . PtCl_4$. Goldgelbe Körner. Bei 255° sich zertzend.

2) β-Nitroanabromchinolin. Nadeln. Schmelzpunkt 126°.

($C_9H_5BrNO_2 . N . HCl)_2 . PtCl_4$. Bei 220° sich zersetzend.

Py-α-Bromnitrochinolin, $C_9H_5N . BrNO_2$. Das Py-α-Bromiinolin wird beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure in ein nicht weiter ıtersuchtes Bromnitrochinolin übergeführt (La Coste [3]).

Schwach gelbliche Nadeln. Schmelzpunkt 133°.

Py-β-Nitro-γ-Chlorchinaldin, $C_9H_4N(CH_3)(NO_2(Cl)$. Entsteht i der Einwirkung von Chlorphosphor und Phosphoroxychlorid auf '-β-Nitro-γ-oxychinaldin, $C_9H_4 . N(CH_3)(NO_2)(OH)$ (Conrad und mpach, Epstein und Eckhardt [4]).

Gelbe Krystalle. Schmelzpunkt 93 bis 94°.

Amidoderivate der Chinolinbasen.

Von den Amidoderivaten des Chinolins sind wenige Vertreter bekannt, ährend die Theorie eine beträchtliche Anzahl von Derivaten vorausehen lässt.

Was zunächst die noch am besten studirten Monamidochino-

---

[1] B. (1882) 15, 1918. — [2] J. pr. Ch. 38, 392. — [3] B. (1882) 15, 1919. — B. (1888) 21, 1981.

linbasen anbetrifft, die Aniline der Chinolinreihe, so entstehen dieselben nach folgenden allgemeinen Reactionen:

1) Reduction der Nitrochinoline und ihrer Homologen:

$$C_9H_6(NO_2)N + 3H_2 = 2H_2O + C_9H_6(NH_2)N.$$

2) Einwirkung von Ammoniak auf die Oxychinoline oder deren Alkyläther, bei Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels (nach der Methode von Merz und Weith), z. B. Chlorzink, Chlorzinkammoniak:

$$C_9H_6N(OH) + NH_3 = H_2O + C_9H_6N(NH_2).$$

3) Nach der Skraup'schen Synthese sollten die Amidochinoline, wie man *a priori* annehmen würde, aus den Diamidobenzolen (Phenylendiaminen) entstehen. Es müsste dann nur eine Amidogruppe den Pyridinring bilden, die andere würde intact bleiben. Dies ist jedoch nicht der Fall; es betheiligen sich vielmehr beide Amidogruppen an der Ringbildung, es entsteht ein Körper mit zwei Pyridinkernen (ähnlich wie aus Metanitranilin), und es entsteht kein Amidochinolin, sondern Phenanthrolin (s. d.). Dagegen entstehen aus substituirten Phenylendiaminen leicht die substituirten Amidochinoline, z. B. aus Dimethyl-p-phenylendiamin das p-Dimethylamidochinolin. Da hier ein Stickstoffatom mit zwei Methylgruppen verbunden ist, ist dieses unfähig, einen Pyridinkern zu bilden.

4) Amidochinoline und ihre Homologen, bezw. Alkylderivate derselben und zwar solche, welche die Amidogruppe im Pyridinkern, in der α- bezw. γ-Stellung enthalten, können ferner erhalten werden durch Erhitzen der α- bezw. γ-substituirten Chlorchinoline mit Ammoniak oder mit primären Aminen, z. B. mit Anilin:

$$C_9H_6NCl + C_6H_5NH_2 = C_9H_6N.NHC_6H_5 + HCl.$$

5) Endlich kann ein Nitrosotetrahydrochinolin durch eine eigenthümliche moleculare Umlagerung, unter gleichzeitiger Wasserabspaltung in ein Amidochinolin übergeführt werden (s. u.):

$$C_9H_{10}N.NO = H_2O + C_9H_6N.NH_2.$$

Die so entstehenden Amidochinoline sind zweisäurige Basen, in welchen die Amidogruppe denselben Umsetzungen unterworfen, z. B. diazotirt werden kann, wie beim Anilin.

A. Amidoderivate des Chinolins.

Orthoamidochinolin, $C_9H_6N(NH_2)$. Bei der Reduction von o-Nitrochinolin mit Zinn und Salzsäure entstehend (W. Königs [1]), oder auch durch Reduction mittelst Zinnchlorür (Claus und Kramer [2]); ferner

[1]) B. (1879) 12, 450. — [2]) B. (1885) 18, 1245.

beim Erhitzen des o-Oxychinolins oder des Methyläthers mit Chlorzinkammoniak auf 180° (Bedall und O. Fischer[1]).

Schmale Blättchen. Schmelzpunkt 66 bis 67°. Giebt in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumbichromat einen rothen Farbstoff.

Acetorthoamidochinolin, $C_9H_6N.NH.COCH_3$. Krystallinisch. Schmelzpunkt 102,5°. Siedepunkt über 300° (Kyritz[2]).

Meta-Amidochinolin, $C_9H_6N.NH_2$. Durch Reduction des Metanitrochinolin mittelst Zinnchlorür und Salzsäure erhalten (Claus und Stiebel[3]).

Lange haarfeine gelbliche Nadeln. Schmelzpunkt 186°.

Ana-Amidochinolin, $C_9H_6N.NH_2$. Entsteht beim Erhitzen von Ana-Oxychinolin mit Chlorzinkammoniak bis auf 300° (C. Riemerschmied[4]). Ferner bei der Reduction von Ana-Nitrochinolin (Laiblin[5]).

Blättchen. Schmelzpunkt 109 bis 111°. Sublimirbar. Lässt sich diazotiren; die entstehenden Diazoverbindungen erzeugen mit Phenolen und tertiären Basen rothe resp. braune Farbstoffe.

Durch Behandlung der Diazoverbindung des Ana-Amidochinolins mit Wasser entsteht in guter Ausbeute (50 Proc.) Ana-Oxychinolin.

Wird Ana-Amidochinolin mit Glycerin und Schwefelsäure erhitzt, so entsteht Phenanthrolin.

Para-Amidochinolin, $C_9H_6N(NH_2) + 2H_2O$. Bei der Reduction von p-Nitrochinolin mit Zinnchlorür und Salzsäure sich bildend (La Coste[6]).

Entsteht ferner beim Erhitzen von Paraoxychinolin mit Chlorzinkammoniak auf 270 bis 280° (Ziegler[7]); sowie beim Erhitzen einer wässerigen Lösung von salzsaurem p-Nitrosotetrahydrochinolin, $C_9H_{10}N.NO$, durch moleculare Umlagerung, unter gleichzeitigem Austritt von Wasser (Ziegler[8]).

Farblose Nadeln oder Blättchen. Schmilzt wasserfrei bei 114°. Unzersetzt sublimirbar. Zweisäurige Base.

$C_9H_6.NH_2.N(HCl)_2$. Glasglänzende Prismen. — $(C_9H_6.NH_2.N.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. — $C_9H_6(NH_2)N + 2C_6H_2{OH \atop (NO_2)_3}$. Wollige Nadeln.

Alkylderivate der Amidochinoline.

p-Dimethylamidochinolin, $C_9H_6N.N(CH_3)_2$. Aus p-Dimethylphenylendiamin, Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure (La Coste[9]).

---

[1]) B. (1881) 14, 2573. — [2]) Arch. Pharm. (1889) 227, 548. — [3]) B. (1887) 20, 3096. — [4]) B. (1883) 16, 725. — [5]) M. 5, 532, vgl. auch Freydl, M. 8, 580. — [6]) B. (1883) 16, 670. — [7]) B. (1888) 21, 863. — [8]) Ibid. 867. — [9]) B. (1883) 16, 672.

Krystallinische Masse. Schmelzpunkt 54 bis 56°; Siedepunkt 335°. Dunkelt an der Luft.

$C_9H_6N(CH_3)_2N + C_6H_2OH(NO_2)_3$. Wollige, rothgelbe Nädelchen. Schmelzpunkt 215°. — $C_9H_6N(CH_3)_2N.CH_3J$. Rothe Nadeln. — $[C_9H_6N(CH_3)_2N.CH_3Cl]_2PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. — $C_9H_6N(CH_3)_2.N.CH_3Cl + H_2O$. Scharlachrothe Nadeln. Schmelzpunkt 244° (Ostermayer[1]).

Das Py-α-Amidochinolin ist bisher noch nicht erhalten worden (vgl. Friedländer und Weinberg[2]), dagegen ist ein Phenylderivat desselben bekannt:

Py-α-Phenylamidochinolin, $C_9H_6N.NHC_6H_5$ (Phenylchinolinamin). Entsteht beim Erhitzen von Py-α-Chlorchinolin, $C_9H_6N.Cl$, mit Anilin auf 200° (Friedländer und Weinberg[3]).

Glänzend weisse Blättchen. Schmelzpunkt 98°. Ueber 360° fast unzersetzt destillirbar. Basisch.

Py-α-Bromphenylamidochinolin, $C_9H_6N.NHC_6H_4Br$. Bildet sich analog dem Phenylamidochinolin beim Erhitzen von Py-α-Chlorchinolin mit Parabromanilin (Friedländer und Weinberg[3]).

Silberglänzende Schüppchen. Schmelzpunkt 146°.

Diamidochinoline.

α-Diamidochinolin, $C_9H_5N.(NH_2)_2$. Durch Reduction des α-Dinitrochinolins (s. d.) mittelst Zinnchlorür und Salzsäure erhalten (Claus und Kramer[4]).

Gelblich gefärbte Nadeln. Schmelzpunkt 156°.

$[C_9H_5N.(NH_2)_2.HCl]_2.PtCl_4$. Dunkelrothe Nadeln.

β-Diamidochinolin, $C_9H_5N(NH_2)_2$. Aus dem β-Dinitrochinolin durch Reduction entstehend (Claus und Kramer[5]).

Gelbe Nädelchen oder Blättchen. Schmelzpunkt 162 bis 163°.

$[C_9H_5N(NH_2)_2.HCl]_2.PtCl_4$. Hellgelbes Krystallpulver.

Bromamidochinoline.

Die Bromamidochinoline werden aus den entsprechenden Nitroderivaten durch Reduction gewonnen. Das Bromatom wird durch schwache Reductionsmittel nicht verändert:

$$BrNO_2C_9H_5N + 3H_2 = 2H_2O + C_9H_5Br(NH_2)N.$$

B-1(?)-Amido-2-Bromchinolin, $C_9H_5N.NH_2.Br$. Durch Reduction des sog. α-Nitroanabromchinolins mit Zinnchlorür erhalten (Claus und Vis[6]).

Farblose Nädelchen. Schmelzpunkt 62°.

---

[1]) B. (1885) 18, 596. — [2]) Ibid. 1532. — [3]) Ibid. 1532 f. — [4]) Ibid. 1247. — [5]) Ibid. 1249. — [6]) J. pr. Ch. 38, 391.

Parabromamidochinolin, $C_9H_5NBr(NH_2) + 2H_2O$. Durch Reduction des Nitrobromchinolins in alkoholischer Lösung mittelst Zinnchlorür erhalten (La Coste [1]).

Krystallisirt wasserfrei (aus Aether) in monoklinen Prismen. Schmelzpunkt 164°. Schwache Base.

$C_9H_5Br(NH_2)N.HNO_3$. Glänzende Nadeln. — $[C_9H_5Br(NH_2)N.HCl]_2PtCl_4$. Orangegelbe Nädelchen. — $C_9H_5BrN.NHCOCH_3$. Farblose Blättchen. Schmelzpunkt 104 bis 105°.

B. Amidoderivate der homologen Chinolinbasen.

Orthoamidochinaldin, $C_{10}H_8N.NH_2$. Bei der Reduction des o-Nitrochinaldins mit Zinnchlorür entstehend [Doebner und v. Miller [2]), Gerdeissen [3])].

Klinorhombische Prismen. Schmelzpunkt 56°.

$C_{10}H_{10}N_2.HCl$. Goldgelbe Nadeln.

Metaamidochinaldin, $C_{10}H_8(NH_2)N + H_2O$. Bei der Reduction des Metanitrochinaldins, $C_9H_5N(CH_3)NO_2$ (Doebner und v. Miller [4]).

Breite Blättchen oder Nadeln. Schmilzt wasserfrei bei 104 bis 105°.

$C_{10}H_{10}N_2.HCl$. Zinnoberrothe, gekrümmte Nadeln.

Py-β-Amidochinaldin, $CH_3.C_9H_5(NH_2)N$. Durch Reduction des Py-β-Amido-γ-oxychinaldins, $CH_3.C_9H_4(NH_2)N(OH)$, mit Jodwasserstoffsäure in essigsaurer Lösung erhalten (Conrad und Eckhardt [5]).

Oel. Siedepunkt 270°.

$[C_{10}H_8(NH_2)N.HCl]_2.PtCl_4$. Gelber krystallinischer Niederschlag.

Py-γ-Phenylamidochinaldin, $CH_3.C_9H_5N.NHC_6H_5$. Entsteht beim Erhitzen von Py-γ-Chlorchinaldin mit Anilin auf 190° (Conrad und Limpach [6]).

Prismen. Schmelzpunkt 150 bis 151°.

Py-β-Nitro-γ-Amidochinaldin, $CH_3.C_9H_4(NO_2)(NH_2)N$. Entsteht beim Erhitzen einer Lösung von Py-β-Nitro-γ-chlorchinaldin, $CH_3.C_9H_4(NO_2)N.Cl$, in Benzol mit alkoholischem Ammoniak auf 180 bis 200° (Conrad und Limpach [7]).

Feine hellgelbe Nadeln. Schmelzpunkt 201°.

Py-β-γ-Diamidochinaldin, $CH_3.C_9H_4N.(NH_2)_2$. Das salzsaure Salz, $CH_3.C_9H_4N(NH_2)_2.HCl$, wird bei der Reduction des Nitroamidochinaldins mit Zinn und Salzsäure in schönen, weissen Krystallen erhalten (Conrad und Limpach [8]).

---

[1]) B. (1882) 15, 1920. — [2]) B. (1884) 17, 1701. — [3]) B. (1889) 22, 246. — [4]) B. (1884) 17, 1702. — [5]) B. (1888) 21, 1980. — [6]) B. (1887) 20, 953. — [7]) B. (1888) 21, 1982. — [8]) Ibid. 1983.

Ein nicht weiter untersuchtes Amidolepidin, $CH_3.C_9H_5N.NH_2$, erhielt W. Königs[1]) bei der Reduction von nitrirtem, lepidinhaltigem Chinolin.

Krystalle. Schmelzpunkt 71 bis 74°.

Py-α-Amidolepidin, $CH_3.C_9H_5N.NH_2$. Wird erhalten beim Erhitzen von α-Chlorlepidin mit alkoholischem Ammoniak auf 220 bis 230° (Klotz[2]).

Weisses Krystallpulver. Schmelzpunkt 130 bis 131°.

$(C_{10}H_{10}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbene Nädelchen. Schmelzpunkt 230°. — $C_{10}H_{10}N_2.C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Schwefelgelbe Nadeln. Schmelzpunkt 250°.

Py-α-Phenylamidolepidin, $CH_3.C_9H_5N.NHC_6H_5$. Entsteht beim Erhitzen von α-Chlorlepidin mit Anilin (Knorr[3]).

Glänzende Blättchen. Schmelzpunkt 129 bis 130°.

$(C_{16}H_{14}N_2.2HCl)PtCl_4 + (C_{16}H_{14}N_2HCl)_2PtCl_4$. Gelbe Nädelchen. Schmelzpunkt 235°.

(m-oder ana-)Amido-B-1-3-Dimethylchinaldin, $(CH_3)_3C_9H_3N.NH_2$. Aus dem Nitrodimethylchinaldin durch Reduction mit Zinnchlorür entstehend (Panajotow[4]).

Gelbliche Blättchen.

B-1-3-Dimethyl-Py-γ-Phenylamidochinaldin, $(CH_3)_3C_9H_3N.NHC_6H_5$. Entsteht beim Erhitzen des B-1-3-Dimethyl-γ-chlorchinaldins, $(CH_3)_3C_9H_3NCl$, mit Anilin auf 185° (Conrad und Limpach[5]).

Farblose säulenförmige Prismen. Schmelzpunkt 150°.

Py-α-γ-Dimethyl-B-1-Methyl-4-Amidochinolin, $(CH_3)_3C_9H_3.N.NH_2$. Wird erhalten bei der Einwirkung von Cresylendiamin, $C_6H_3(CH_3)(NH_2)_2$ ($CH_3:NH_2:NH_2 = 1:2:4$) auf Acetylaceton (Combes[6]).

Feine Nadeln. Schmelzpunkt 191°. Giebt diazotirt und mit einer alkalischen Lösung von β-Naphtol behandelt einen schönen rothorangen Farbstoff: das Trimethylchinolylazo-β-naphtol, $(CH_3)_3C_9H_3N.N_2C_{10}H_6(OH)$.

Py-α-Aethyl-β-Methyl-B-amidoparatoluchinolin, $(C_2H_5)(CH_3)_2.C_9H_3N.NH_2$. Entsteht bei der Reduction der entsprechenden Nitroverbindung (Harz[7]).

Blättchen oder Nadeln. Schmelzpunkt 148 bis 149°.

---

[1]) B. (1879) 12, 451. — [2]) A. 245, 382. — [3]) A. 236, 103. — [4]) B. (1887) 20, 36. — [5]) B. (1888) 21, 528. — [6]) C. R. 108, 1252. — [7]) B. (1885) 18, 3392.

Oxychinoline.

1) Die im Benzolkern substituirten Oxychinoline, von welchen der Theorie nach vier existiren müssen, sind nach der Glycerinsynthese **Skraup's** aus den Amidophenolen erhalten worden. Das Ortho-, Meta- und Para-Amidophenol geht bei der Behandlung mit Glycerin (Nitrobenzol und Schwefelsäure) über in Ortho-, Meta- und Para-Oxychinolin, und zwar im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_4{}^{NH_2}_{OH} + C_3H_8O_3 + O = 4H_2O + C_9H_6(OH)N.$$

2) Werden die drei Amidophenole mit Paraldehyd und rauchender Salzsäure digerirt, so entstehen Homologe des Oxychinolins, die sogenannten Oxychinaldine, nach der Gleichung:

$$C_6H_4{}^{NH_2}_{OH} + 2C_2H_4O = 2H_2O + H_2 + C_{10}H_8(OH)N.$$

3) Oxychinolinbasen entstehen allgemein auch bei der Kalischmelze der Sulfosäuren der Chinolinbasen nach der Gleichung:

$$C_nH_{2n-11}N(SO_3) + KOH = KHSO_3 + C_nH_{2n-10}N(OH).$$

So entstehen sowohl Oxychinoline als Oxymethylchinoline etc.

4) Im Benzolkern substituirte Oxychinoline können ferner aus Amidochinolinen durch Diazotirung gewonnen werden (s. beim Anaoxychinolin).

5) Die Oxychinolincarbonsäuren, $C_9H_5N(OH)(COOH)$, gehen beim Erhitzen unter Abspaltung von Kohlensäure in Oxychinoline über.

6) Ein im Pyridinkern hydroxylirtes Chinolin, das Carbostyril, kann durch directe Oxydation des Chinolins, bei der Einwirkung von unterchloriger Säure, gewonnen werden (s. d.).

7) Im Pyridinkern substituirte Oxychinoline, bezw. deren Alkyläther entstehen beim Erhitzen von Py-α- (bezw. -γ-)Chlorchinolinen mit Wasser oder mit Natriumalkoholat.

8) Das Py-α-Oxychinolin oder Carbostyril kann ferner synthetisch aus Orthoamidozimmtsäure gewonnen werden (vgl. S. 236).

9) Endlich entstehen im Pyridinkern hydroxylirte homologe Chinolinbasen durch Condensation von Acetessigester mit Anilin und seinen Homologen (vgl. S. 241).

Die so gewonnenen Oxychinoline zeigen alle Eigenschaften der aromatischen Phenole: sie sind in Alkalihydroxyden löslich, und bilden mit Metallen Salze. Auch leiten sich von ihnen Alkyläther und Säureester ab. Durch Behandeln mit Chlorphosphor werden sie in Chlorchinoline übergeführt.

Bei der Einwirkung von Kohlensäure oder von Tetrachlorkohlenstoff bei höherer Temperatur bilden die Oxychinoline: Oxychinolincarbonsäuren (s. unten).

Diazosalze verbinden sich mit Oxychinolinen zu Azofarbstoffen, z. B.:

$$C_6H_5N:NCl + C_9H_6N(OH) = C_6H_5N:N.C_9H_5N(OH) + HCl.$$

Andererseits besitzen die Oxychinoline aber auch noch basische Eigenschaften, und verbinden sich mit Säuren zu Salzen.

Die im Pyridinkern hydroxylirten Chinoline unterscheiden sich in einzelnen Punkten von den im Benzolkern substituirten Oxychinolinen. So beobachtet man bei den im Pyridinkern in der α-Stellung hydroxylirten Chinolinen, ähnlich wie bei den Oxypyridinen (vgl. S. 92), die Erscheinung der Desmotropie; das Carbostyril oder α-Oxychinolin verhält sich bald wie ein Phenol, bald wie ein Keton, entsprechend den Formeln:

I. C(OH) N II. CO NH

Bei der Reduction nehmen die Oxychinoline Wasserstoff auf und verwandeln sich in Tetrahydrooxychinoline. Diese letzteren sind durch ihre physiologischen Wirkungen von Interesse. Ihre Beschreibung folgt bei den Derivaten des Tetrahydrochinolins.

I. Oxyderivate des Chinolins.

Orthooxychinolin, $C_9H_6N(OH)$ (α-Chinophenol oder B-1-Oxychinolin). α-Oxycinchoninsäure, $C_9H_5N(OH)(COOH)$, zerfällt beim Erhitzen in α-Oxychinolin, und Kohlensäure (Weidel und Cobenzl [1]); entsteht ferner beim Erhitzen von o-Amidophenol, o-Nitrophenol, Glycerin und Schwefelsäure [O. Fischer [2]), Skraup [3])], sowie beim Schmelzen von Chinolinsulfosäure, $C_9H_6NSO_2OH$, mit Aetzkali (Bedall und O. Fischer [4]).

Lange, glänzende Nadeln. Schmelzpunkt 73 bis 74° (Skraup), 75 bis 76° (Bedall und O. Fischer). Siedepunkt 257 bis 260° (Weidel und Cobenzl), 266,6° (Skraup). Sublimirbar.

Wird durch Zinnchlorür zu Tetrahydroorthooxychinolin, $C_9H_{11}NO$, reducirt (s. d.).

Bildet bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Chinolinsäure (O. Fischer und Renouf [5]).

---

[1]) M. 1, 862 u. B. (1881) 14, R. 537. — [2]) B. (1882) 15, 684, vgl. auch Bedall und O. Fischer, B. (1881) 14, 2573. — [3]) B. (1882) 15, 893, 2372 u. M. 3, 536, vgl. auch D. R.-P. Kl. 12, Nr. 14976, vom 16. Februar 1881. — [4]) B. (1881) 14, 443, 1366 u. (1882) 15, 1979; (1883) 16, 712. — [5]) B. (1884) 17, 756.

Der Methyläther des o-Oxychinolins giebt beim Erhitzen mit Chlorzinkammoniak o-Amidochinolin, $C_9H_6N.NH_2$.

Wird das Natriumsalz des Orthooxychinolins mit überschüssiger flüssiger Kohlensäure im Autoclaven auf 140 bis 150° erhitzt, so entsteht, analog der Bildung des salicylsauren Natrons aus Natriumphenolat, orthooxychinolincarbonsaures Natron (s. d.):

$$C_9H_6N.ONa + CO_2 = C_9H_5N(OH)(COONa)$$

(Schmitt und Engelmann[1]).

Beim Erhitzen von Orthooxychinolin mit Aetzkali und Tetrachlorkohlenstoff entsteht das Kaliumsalz einer von dieser verschiedenen Orthooxychinolincarbonsäure (s. d.):

$$C_9H_6N.OH + CCl_4 + 6KOH$$
$$= C_9H_5N(OK)(COOK) + 4KCl + 4H_2O$$

(Lippmann und Fleissner[2]).

Wird Orthooxychinolin mit Schwefelkohlenstoff und Alkohol oder besser mit xanthogensaurem Kalium im Wasserbade erhitzt, so entsteht Dithiooxychinolincarbonsäure (s. d.):

$$C_9H_6N.OH + C_2H_5OCS_2K = C_9H_5N(OH)CS_2K + C_2H_5OH$$

(Lippmann und Fleissner[3]).

$C_9H_7NO.HCl + H_2O$. Gelbliche Nadeln. — $[C_9H_6(OH)N.HCl]_2PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Nädelchen. — $C_9H_7NO.H_2SO_4 + 2H_2O$. Lichtgelbe Prismen. — $C_9H_6(OH)N.C_6H_2(NO_2)_3OH$. Gelbe Prismen. Schmelzpunkt 203 bis 204°. — $\begin{matrix}C_9H_6NO\\C_9H_6NO\end{matrix}>Cu$. Zeisiggelber Niederschlag. — $C_9H_6N.O.COCH_3$. Oel. Siedepunkt 280°. — $(C_9H_6N.O.C_2H_3O)_2 2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe, büschelige Krystalle. — $C_9H_6NO.C_6H_5CO$. Glänzende Krystalle. Schmelzpunkt 118 bis 120°.

o-Methoxychinolin, $C_9H_6N.OCH_3$. α-Chinanisol. Aus α-Oxychinolin beim Erhitzen mit Jodmethyl und Kali (Bedall und O. Fischer[4]), sowie aus dem Orthonitroanisol beim Erhitzen mit salzsaurem Anisidin, Glycerin und Schwefelsäure (Skraup[5]). Hellgelbe, ölige Flüssigkeit. Siedepunkt 265 bis 268°. Destillirt unzersetzt. Starke Base. Mit Zinn und Salzsäure reducirt bildet es den Methyläther des Oxychinolintetrahydrürs, $C_9H_{10}(OCH_3)N$.

$C_{10}H_9ON.HCl$. Dicke, prismatische Krystalle. — $(C_{10}H_9ON.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln. — $C_{10}H_9NO.C_6H_2(NO_2)_3OH$. Gelbe Nadeln.

o-Aethoxychinolin, $C_9H_6N(OC_2H_5)$. Aus Oxychinolin, Aetzkali und Bromäthyl [O. Fischer[6]), O. Fischer und Renouf[7])]. Zolllange Nadeln. Siedepunkt 285 bis 287°. Erstarrt bei Winterkälte zu prächtigen, blätterigen Krystallen. Schmelzpunkt des Pikrates 180 bis 181°.

---

[1]) B. (1887) 20, 1217 u. 2690. — [2]) B. (1886) 19, 2467; M. 8, 311. — [3]) M. 9, 296 ff. u. B. (1888) 21, R. 648. — [4]) B. (1881) 14, 2570. — [5]) M. 3, 541. — [6]) B. (1883) 16, 717. — [7]) B. (1884) 17, 759.

Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure entsteht Aethoxyhydrochinolin:

$$C_9H_6(OC_2H_5)N + 2H_2 = C_9H_{10}(OC_2H_5)N.$$

Oxychinolinkohlensäureäthyläther, $C_9H_6O . COOC_2H_5$. Entsteht beim Erhitzen von Orthooxychinolin mit Chlorameisensäureester:

$$2C_9H_6N.OH + Cl.COOC_2H_5$$
$$= C_9H_6(OH)N.HCl + C_9H_6N.O.COOC_2H_5$$

(Lippmann[1]).

Blendend weisse Prismen. Schmelzpunkt 105°. Wird durch Aetznatron und durch Salzsäure beim Erhitzen wieder in Oxychinolin zurückgeführt. — $(C_{12}H_{11}O_3N.HCl)_2PtCl_4$. Orangerothe Nädelchen.

Oxäthylorthooxychinolinchlorid, $C_9H_6(OH)N . C_2H_4(OH)Cl$. Entsteht beim längeren Erhitzen von o-Oxychinolin mit Aethylenchlorhydrin auf dem Wasserbade (Wurtz[2]).

$(C_{11}H_{12}NO_2Cl)_2PtCl_4$. Gelbes Krystallpulver.

Metaoxychinolin, $C_9H_6N(OH)$ (m-Chinophenol, B-2-Oxychinolin). Entsteht beim Schmelzen der m-Chinolinsulfosäure mit Aetzkali (O. Fischer und Riemerschmied[3]). Ferner aus m-Amidophenol, m-Nitrophenol, Glycerin und Schwefelsäure (Skraup[4]).

Feine, farblose, seideglänzende Nadeln. Schmelzpunkt 235 bis 238° (Skraup), 224 bis 228° (C. Riemerschmied[5]).

Die alkoholische Lösung des m-Oxychinolins wird durch Eisenchlorid intensiv braunroth gefärbt.

$C_9H_6(OH)N.HCl + 1^1/_2 H_2O$. Schwach gelbliche Nadeln. — $[C_9H_6(OH)N.HCl]_2PtCl_4 + 2H_2O$. Schön orangegelbe Tafeln oder Nadeln. — Metaoxychinolinpikrat: Lichtgelbe Prismen. Schmelzpunkt 244 bis 245°. — $(C_9H_6NO)_2Cu(C_2H_4O_2)_2$. Amethystblaue bis lichtviolette Krystalle.

m-Methoxychinolin, $C_9H_6N(OCH_3)$ (m-Chinanisol). Aus Metaoxychinolin, Jodmethyl und Aetzkali (O. Fischer und Riemerschmied[3]). Wird auch erhalten beim Schmelzen von Chinin mit Aetzkali (Wischnegradsky und Butlerow[6]).

Helles Oel. Siedepunkt 275°.

m-Benzoyloxychinolin, $C_9H_6N(OC_7H_5O)$. Prismen. Schmelzpunkt 88 bis 89° (Skraup[4]).

$(C_9H_6NO.C_7H_5O)_2 2HCl.PtCl_4$. Krystallinisch.

Paraoxychinolin, $C_9H_6N(OH)$ (Parachinophenol) (B-3-Oxychinolin). Aus p-Amidophenol beim Erhitzen mit Glycerin und Schwefelsäure (Skraup[7]); ferner durch Erhitzen der Xanthochin-

---

[1]) M. 8, 439. — [2]) C. r. 96, 1269 u. B. (1883) 16, 1380. — [3]) B. (1882) 15, 1979. — [4]) M. 3, 559 u. B. (1882) 15, R. 2375. — [5]) B. (1883) 16, 722. — [6]) B. (1879) 12, 2094. — [7]) M. 3, 545; B. (1882) 15, 893 u. R. 2374; D. R.-P. Kl. 12, Nr. 14976 vom 16. Febr. 1881.

säure (p-Oxy-Cinchoninsäure), $C_{10}H_7NO_3$, unter Kohlensäureabspaltung [Weidel[1]), Skraup[2])]. Entsteht auch beim Schmelzen von p-Chinolinsulfosäure mit Aetzkali [Happ[3]), v. Georgievics[4])].

Farblose Prismen. Schmelzpunkt 193 bis 194°. Siedepunkt über 360°. Sublimirbar.

Starke Base und gleichzeitig Phenol. Verbindet sich sowohl mit Säuren wie mit Metallen zu Salzen.

$C_9H_6(OH)N.HCl + H_2O$. Farblose Krystalle. — $(C_9H_7NO)_2 2HCl PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe Nädelchen. — $(C_9H_7NO)_3(H_2SO_4)_2$? Gelblichweisse Prismen. — $(C_9H_6NO)_2 Cu (C_2H_4O_2)_2$. Keilförmige dunkle Krystalle.

p-Methoxychinolin, $C_9H_6N(OCH_3)$ (p-Chinanisol). Aus p-Oxychinolin, Jodmethyl und Kalilauge entstehend (Skraup[5]); bildet sich ferner auch durch Vereinigung von Paraamidophenolmethyläther mit Glycerin (Skraup[6]). Oel. Siedepunkt 304 bis 305°. Das frisch destillirt schwach gelbliche Parachinanisol färbt sich leicht grün, dann röthlich violett; die Salze zeigen in wässeriger Lösung deutlich blaue Fluorescenz, und geben mit Chlorwasser und Ammoniak die auch für das Chinin charakteristische Grünfärbung (Skraup). Wird durch Zinn und Salzsäure reducirt zu Thallin, $C_9H_9(OCH_3)NH$ (s. d.).

$C_9H_6(OCH_3)N.HCl + 2H_2O$. Prismen. — $[C_9H_6(OCH_3)NHCl]_2PtCl_4 + 4H_2O$. Goldgelbe Prismen. — $C_9H_6(OCH_3)N.CH_3J$. Gelbe Nädelchen. Schmelzpunkt 235°.

Acetylparaoxychinolin, $C_9H_6N.O(C_2H_3O)$. Weisse Krystalle. Schmelzpunkt 35 bis 36°. Siedepunkt 298° (Skraup[7]).

$[C_9H_6(OC_2H_3O)NHCl]_2PtCl_4$. Gelbe Prismen.

Benzoylparaoxychinolin, $C_9H_6N(OC_7H_5O)$. Nadeln. Schmelzpunkt 230 bis 231° (Skraup[8]).

Ana-Oxychinolin, $C_9H_6N(OH)$ (β-Chinophenol) (B-4-Oxychinolin). Entsteht beim Schmelzen von Anachinolinsulfosäure mit Aetzkali (Riemerschmied[9]) und ebenso aus der Pseudochinolinanasulfosäure (Lellmann[10]). Ferner aus dem Anaamidochinolin durch Diazotirung (Skraup[11]).

Kleine silberglänzende Blättchen. Schmelzpunkt 224°. Wird durch schmelzendes Aetzkali in Dioxychinolin umgewandelt (Lellmann).

$(C_9H_7ON.HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$. Nadeln.

Von den drei möglichen isomeren Oxychinolinen, welche die Hydroxylgruppe im Pyridinkern substituirt enthalten, ist besonders das α-Derivat, das sogenannte Carbostyril, ausführlich studirt worden.

---

1) M. 2, 575. — 2) M. 4, 696. — 3) B. (1884) 17, 193, vgl. auch D. R.-P. Kl. 22, Nr. 26430 vom 3. Aug. 1883. — 4) M. 8, 578. — 5) M. 3, 557. — 6) M. 6, 760; D. R.-P. Kl. 22, Nr. 28324 vom 11. November 1883. — 7) M. 3, 555. — 8) Ibid. 556. — 9) B. (1883) 16, 721. — 10) B. (1887) 20, 2174. — 11) M. 5, 532 f.

Py-α-Oxychinolin, Carbostyril, $C_9H_6N(OH)$. Entsteht bei der Reduction von Orthonitrozimmtsäure mit Schwefelammonium [Chiozza[1]), Friedländer und Ostermaier[2])], oder durch Eisenvitriol und Baryt (Tiemann und Oppermann[3]), oder mittelst Zinn und Salzsäure (Kühner[4]). [Daneben entsteht nach Morgan[5]) Amidophenylglycerinsäure, $C_6H_4<^{NH_2}_{CH.OH.CH.OH.COOH}$.]

Carbostyril ist das innere Anhydrid (Lactim) der Orthoamidozimmtsäure. Diese Säure geht bei längerem Kochen mit der fünffachen Menge 50procentiger Schwefelsäure direct in Carbostyril über (Feer und W. Königs[6]). Ebenso auch beim längeren Erhitzen mit Salzsäure (Tiemann u. Oppermann[7]). Ferner wandelt sich Acetyl-o-amidozimmtsäure beim Erhitzen in Carbostyril um (Baeyer und Jackson[8]):

$$C_6H_4\begin{cases}CH=CH \\ NH.CO-CH_3\end{cases}C(O)-OH = CH_3.CO_2H + C_6H_4<^{CH=CH}_{N}>C-OH$$

Aus Py-α-Monochlorchinolin beim Erhitzen mit Wasser auf 120°:

$$C_6H_4<^{CH=CH}_{N=C-Cl} + HOH = HCl + C_6H_4<^{CH=CH}_{N=C-OH}$$

(Friedländer und Ostermaier[9]), sowie auch beim Erhitzen von Py-α-Chlorchinolin mit Acetamid (Muhlert[10]) (vgl. S. 271).

Aus Chlorchinolin und Natriummethylat, -äthylat oder -phenylat entstehen die entsprechenden Methyl-, Aethyl-, oder Phenyl-Aether des Carbostyrils.

Beim Erhitzen von Trichloroxychinolin (aus Chinolin und Chlor) mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 250° bildet sich Carbostyril (Rotheit[11]). Auch aus Amidopseudocarbostyril und salpetriger Säure erhalten (E. Fischer[12]). Bildet sich ferner bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf Chinolin durch directe Oxydation [Erlenmeyer und Rosenhek[13]), Einhorn und Lauch[14])]. Entsteht beim Erhitzen von Py-α-oxychinolincarbonsaurem Silber (Königs und Körner[15]). Endlich beim Erhitzen des Oxyhydrocarbostyrils

---

[1]) A. (1852) 83, 118. — [2]) B. (1881) 14, 1916; (1882) 15, 332. — [3]) B. (1880) 13, 2070. — [4]) Zeitschr. 1865, 2. — [5]) Jahresber. 1877, 788. — [6]) B. (1885) 18, 2395. — [7]) B. (1880) 13, 2070. — [8]) B. (1880) 13, 115, vgl. auch Baeyer, B. (1879) 12, 460. — [9]) B. (1882) 15, 335. — [10]) B. (1887) 20, 1551. — [11]) J. pr. Ch. 29, 300 u. B. (1884) 17, R. 330. — [12]) B. (1881) 14, 481, vgl. auch E. Fischer und Kuzel, A. 221, 279. — [13]) B. (1885) 18, 3295 u. (1886) 19, 489. — [14]) B. (1886) 19, 53. — [15]) B. (1883) 16, 2153.

(Py-3-Oxy-3,2-dihydrocarbostyril) für sich über den Schmelzpunkt, oder mit verdünnten Säuren oder Alkalien (Einhorn[1]):

$$C_9H_9NO_2 = H_2O + C_9H_7NO.$$

Grosse Prismen. Schmelzpunkt 199 bis 200°. Aus wässeriger Lösung mit 1 Mol. H_2O in dünnen, asbestähnlichen Fäden sich abscheidend (Erlenmeyer und Rosenhek[2]). Unzersetzt sublimirbar. Bei der Einwirkung von Phosphorchlorid entsteht α-Monochlorchinolin:

$$C_9H_6(OH)N + PCl_5 = POCl_3 + HCl + C_9H_6ClN$$

(Friedländer und Ostermaier).

Bei der Kalischmelze liefert das Carbostyril etwas Indol:

$$C_9H_7NO + 2KOH + O = K_2CO_3 + C_8H_7N + H_2O.$$

Bei der Oxydation des Carbostyrils in alkalischer Lösung entsteht Isatin und Carbostyrilsäure oder Carboxanilsäure, d. i. Oxalylanthranilsäure (Friedländer und Ostermaier[3]).

Die Bildung des Isatins geht nach folgendem Schema vor sich:

$$C_9H_7NO + 2O_2 = C_8H_5NO_2 + CO_2 + H_2O.$$

Die Oxalylanthranilsäure bildet sich nach der Gleichung:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH{=}CH\\ |\\ N{=}C{-}OH\end{matrix}\right. + 2O_2 + H_2O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO_2H\\ NHC(OH)_2 . CO_2H.\end{matrix}\right.$$

$(C_9H_6NO)_2Ba$. Glänzende, schwer lösliche Blättchen. — C_9H_6NOAg, Feine, weisse Nadeln (Friedländer und Weinberg[4]).

Vom Carbostyril leiten sich zwei isomere Reihen von Alkyläthern; Lactim- und Lactamäther von der folgenden Zusammensetzung ab:

[Strukturformel: Chinolinring mit C.(OC$_x$H$_y$), N] Lactimäther und [Strukturformel: Chinolinring mit CO, N.C$_x$H$_y$] Lactamäther

Nach den Untersuchungen von Friedländer und Müller[5]) entstehen die Lactimäther bei der Einwirkung von Jodalkylen auf die nicht dissociirenden Salze des Carbostyrils, z. B. das Silbersalz; während die Lactamäther beim Behandeln von freiem Carbostyril mit Jodalkylen bei Gegenwart von Alkalien sich bilden (das Natriumsalz des Carbostyrils wird durch Wasser dissociirt). Im letzteren Falle können auch kleine Mengen der Lactimäther nebenher entstehen, die durch Destillation mit Wasserdampf entfernt werden können.

---

[1] B. (1884) 17, 2012. — [2] B. (1885) 18, 3295. — [3] B. (1882) 15, 333. — [4] B. (1882) 15, 1422. — [5] B. (1887) 20, 2009 f.

Die Lactimäther spalten beim Erhitzen mit Salzsäure wieder Chloralkyle ab, und bilden Carbostyril zurück; während die Lactamäther beim Erhitzen mit Salzsäure beständig sind. Dagegen kann aus dem Methylpseudocarbostyril unter gewissen Bedingungen Methylamin abgespalten werden.

Die Lactamäther sind mithin nicht mehr als eigentliche alkylirte α-Oxychinoline, sondern als am Stickstoffatom alkylirte Ketone des Chinolins anzusehen (vgl. S. 304).

1) Lactimäther.

Methylcarbostyril, $C_9H_6N(OCH_3)$ (Friedländer und Ostermaier[1]). Aus α-Chlorchinolin, Natriummethylat und Methylalkohol entstehend.

Farbloses, orangenartig riechendes Oel. Siedepunkt 246 bis 247°.

Aethylcarbostyril, $C_9H_6N(OC_2H_5)$. Entsteht, neben Aethylpseudocarbostyril (s. d.), durch Kochen von Carbostyril, Kalilauge, Jodäthyl und Alkohol (Friedländer und Ostermaier[2]), oder aus Carbostyrilsilber und Jodäthyl (Friedländer und Weinberg[3]). Ferner durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf α-Monochlorchinolin (Friedländer und Ostermaier[4]), sowie aus o-Amidozimmtsäureäthyläther, $C_6H_4\langle{CH{=}CHCOOC_2H_5 \atop NH_2}$, beim Erwärmen mit alkoholischer Chlorzinklösung auf 60 bis 80° (Friedländer und Ostermaier[5]). Entsteht auch bei der Destillation von äthoxylcinchoninsaurem Silber, $C_9H_5N.(OC_2H_5)COOAg$, im Kohlensäurestrom (Königs und Körner[6]); sowie beim Erhitzen von α-Aethoxyl-β-Chinolincarbonsäure, $C_9H_5N(OC_2H_5)COOH$ (Friedländer und Göhring[7]).

Süsslich riechendes, dickflüssiges, farbloses Oel, bei sehr niederer Temperatur erstarrend, und unter 0° wieder flüssig werdend. Siedepunkt 255 bis 256°. Starke Base. In verdünnten Säuren löslich. Wird beim Erhitzen mit Salzsäure auf 120° glatt in Chloräthyl und Carbostyril gespalten.

Beim Behandeln mit Natriumamalgam entsteht ein hydrirtes Product, das Dihydroäthylcarbostyril, $C_9H_8NOC_2H_5$.

Phenoxycarbostyril, $C_9H_6N(OC_6H_5)$. Aus Phenolnatrium und α-Chlorchinolin beim Erhitzen entstehend (Friedländer und Ostermaier[8]).

Glänzende Blättchen. Schmelzpunkt 68 bis 69°. Unzersetzt sublimirbar.

---

1) B. (1882) 15, 334. — 2) B. (1881) 14, 1917; (1882) 15, 335 u. 2103. — 3) B. (1882) 15, 1422. — 4) Ibid. 335. — 5) Ibid. 2103. — 6) B. (1883) 16, 2155. — 7) B. (1884) 17, 460. — 8) B. (1882) 15, 336.

2) Lactamäther.

Methylpseudocarbostyril, $C_9H_6O(NCH_3)$. Entsteht beim Erhitzen einer mit Wasser verdünnten methylalkoholischen Lösung von Carbostyril mit Jodmethyl und Aetznatron (Friedländer und Müller[1]).

Feine weisse Nadeln. Schmelzpunkt 71,5°. Schwach basisch. Das salzsaure Salz wird durch Wasser zersetzt. Giebt mit Natrium in alkoholischer Lösung reducirt Methylhydrochinolin. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat wird ein Körper gebildet, der mit Barytwasser gekocht Methylamin abspaltet. Hieraus ist zu schliessen, dass in dem Methylpseudocarbostyril die Methylgruppe am Stickstoffatom sich befindet.

$(C_9H_6O.NCH_3.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Schwer löslich. — $C_9H_6O.NCH_3.HgCl_2$. Kleine glänzende Pyramiden. Schmelzpunkt 189°. — $C_9H_6O.NCH_3.J_2$. Grünbronceglänzende Nädelchen.

Das dem Aethylcarbostyril isomere Aethylpseudocarbostyril, $C_9H_6O.(NC_2H_5)$, entsteht neben jenem beim Erhitzen von Carbostyril, Jodäthyl und Natriumäthylalkoholat (Friedländer und Weinberg[2]). Zur Trennung beider Isomeren wird das Aethylcarbostyril mit Wasserdampf übergetrieben; das Aethylpseudocarbostyril bleibt zurück, und wird durch Ausschütteln mit Aether gewonnen.

Glänzende weisse Nädelchen. Schmelzpunkt 53 bis 55°. Basisch. Bleibt beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 150° unverändert (Unterschied von dem Verhalten des Aethylcarbostyrils).

$(C_9H_6ONC_2H_5.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbrothe Nädelchen.

Kynurin (Py-β- oder γ-Oxychinolin), $C_9H_6N(OH) + 3H_2O$. Entsteht beim Schmelzen der Kynurensäure, $C_9H_5(OH)N(COOH)$ [O. Schmiedeberg und Schultzen[3]), Kretschy[4])]. Bildet sich auch bei der Oxydation des Cinchonins mit Chromsäure (Skraup[5]).

Farblose, glänzende, monokline Prismen (wasserfrei); wasserhaltig Nadeln.

Schmilzt bei 52° im eigenen Krystallwasser; wasserfrei bei 201°. Siedet nicht unzersetzt oberhalb 300°. Durch Eisenchlorid wird die Lösung des Kynurins schwach carminroth, durch Eisenvitriol schwach gelblich, durch Millon's Reagens allmälig intensiv gelbgrün gefärbt.

Beim Behandeln des Kynurins mit Chlorphosphor entsteht Chlorchinolin; bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Carbostyrilsäure oder Oxalylanthranilsäure, $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}COOH\\NH.COCOOH\end{array}\right.$ (Kretschy[6]); beim Erhitzen mit Zinkstaub Chinolin.

---

[1]) B. (1887) **20**, 2010. — [2]) B. (1885) **18**, 1530. — [3]) A. **164**, 158. — [4]) M. **2**, 68, vgl. auch B. (1879) **12**, 1673. — [5]) M. **9**, 820. — [6]) M. **4**, 156 u. M. **5**, 16 ff.

Mit Natriumamalgam giebt das Kynurin: Hydrokynurin, $C_{18}H_{20}N_2O_2$. (Gelbes Pulver. Schwach basisch.)

$(C_9H_7NO)_2HCl + 2H_2O$. Stark glänzende Nadeln (Kretschy); $C_9H_7NO.HCl + H_2O$ (Skraup). — $2(C_9H_7NO.HCl) + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe Nadeln.

Wie das Verhalten des Kynurins bei der Oxydation zeigt, enthält dasselbe die Hydroxylgruppe im Pyridinkern; ob es aber das Py-β- oder Py-γ-oxychinolin ist, muss vorläufig dahingestellt bleiben.

Isomer den Monooxychinolinen ist endlich eine Verbindung, welche auf synthetischem Wege erhalten worden ist: das γ-Ketodihydrochinolin. Diese Verbindung besitzt gleichzeitig die Eigenschaften einer secundären Base und eines Ketones, und ist im engeren Sinne isomer dem Pseudocarbostyril:

```
    CH  CH                    CH  CO
HC/  \C/  \CH             HC/  \C/  \CH
 |    ||    |              |    ||    ||
HC\  /C\  /CO             HC\  /C\  /CH
    CH  NH                    CH  NH
```

Pseudocarbostyril oder α-Ketodihydrochinolin — γ-Ketodihydrochinolin.

Während indessen das α-Ketodihydrochinolin bisher nur in seinen Alkyläthern: dem Methyl- und Aethylpseudocarbostyril bekannt ist, ist das γ-Ketodihydrochinolin selbst beständig, und besitzt ausgesprochen die Eigenschaften eines Ketones, wie einer secundären Base, wie dies die Unlöslichkeit in Alkalien, die Bildung eines Hydrazons, sowie eines Acetates beweist (s. u.).

Py-γ-Ketodihydrochinolin, $C_9H_6O(NH)$. Dasselbe bildet sich beim Erhitzen der β-Anilidoacrylsäure, $C_6H_5NH.CH:CH.COOH$, über ihren Schmelzpunkt oder beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure:

```
          COOH                  CO
        H  \                  /   \
      /     \CH             /      \CH
C6H4<       ||    =   C6H4<        ||     + H2O
      \     /CH             \      /CH
        \  /                  \   /
         NH                    NH
```

(Reissert[1]).

Entsteht ferner auch beim Erhitzen von β-Anilpropionsäure, $C_6H_5N:CH.CH_2COOH$, oder von Anilbernsteinsäure, $C_6H_5N:C(COOH).CH_2COOH$, auf 160 bis 170° (Reissert[2]). (Hierbei muss gleichzeitig eine Umlagerung zweier Wasserstoffatome, bez. eine vorübergehende

[1]) B. (1887) 20, 3109. — [2]) B. (1888) 21, 1376.

Bildung von β-Anilidoacrylsäure aus der β-Anilpropionsäure stattfinden.)

Lange, weisse, glänzende Nadeln. Schmelzpunkt 235°. Giebt beim Erhitzen mit Zinkstaub Chinolin. Fast unlöslich in Säuren und Alkalien; schwer löslich in allen anderen Lösungsmitteln.

N-Acetyl-γ-Ketodihydrochinolin, $C_9H_6O.(NCOCH_3)$. Entsteht beim Erhitzen des γ-Ketodihydrochinolins mit Essigsäureanhydrid (Reissert[1]).

Nädelchen. Schmelzpunkt 228°.

γ-Ketodihydrochinolinhydrazon, $C_9H_6N:N_2HC_6H_5$. Durch Erhitzen des γ-Ketodihydrochinolins mit Phenylhydrazin erhalten (Reissert[1]).

Hellgelbe Nädelchen. Schmelzpunkt 168°.

Halogenderivate der Oxychinoline.

Die Halogensubstitutionsproducte der Oxychinoline entstehen bei Einwirkung der Halogene auf dieselben oder auf die Aether dieser Körper, und zwar treten bei energischer Einwirkung die Halogene in den Benzolkern; bei gemässigter Einwirkung dagegen treten Chlor oder Brom in den Pyridinkern. Ferner entstehen die chlorsubstituirten Oxychinoline, welche das Halogen im Pyridinkern enthalten, durch Verseifung (Einwirkung von Salzsäure oder alkoholischem Kali) der Dichlorchinoline. Die Halogenatome haften nämlich um so fester am Pyridinkern, je weiter sie vom Stickstoff entfernt sind, so dass also bei der Verseifung disubstituirter Dichlorchinoline immer dasjenige Chloratom herausgenommen wird, welches benachbart zum Stickstoff steht, und mithin Halogenderivate des Carbostyrils (α-Oxychinolins) entstehen:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C(H)\overset{\gamma\ \beta}{=}C-Cl \\ | \quad\ \ \alpha| \\ N=C-Cl \end{matrix}\right. + HOH = HCl + C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C(H)\overset{\gamma\ \beta}{=}C-Cl \\ | \quad\ \ \alpha| \\ N=C-OH \end{matrix}\right.$$

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C(Cl)\overset{\gamma\ \beta}{=}C-H \\ | \quad\ \ \alpha| \\ N=C-Cl \end{matrix}\right. + HOH = HCl + C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C(Cl)\overset{\gamma\ \beta}{=}C-H \\ | \quad\ \ \alpha| \\ N=C-OH \end{matrix}\right.$$

Weiter sind gechlorte Oxychinoline durch Einwirkung von Chlorphosphor auf Dioxychinoline erhalten.

Interessant ist ferner die Bildungsweise halogensubstituirter Carbo-

---

[1]) B. (1888) 21, 1378.

styrile aus der Orthoamidophenylpropiolsäure bei der Einwirkung von Halogenwasserstoffsäure.

Unter dem Einfluss von Salzsäure stellt sich zwischen dem Stickstoff der Säure und ihrer dreigliederigen Seitenkette eine Ringschliessung her. Diese Verkettung findet nur bei Gegenwart der Halogenwasserstoffsäuren statt, das Halogen selbst behauptet einen Platz an dem sich bildenden Pyridinringe und ein Molecül. Wasser wird abgespalten.

Bedeutet X Chlor, Brom oder Jod, so lässt sich diese Umsetzung durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\ C\equiv C-CO_2H\end{cases} + HX = H_2O + C_6H_4\begin{cases}\overset{X}{C}=CH\\ \quad|\\ N=C-OH\end{cases}$$

Endlich wandelt sich das N-Chlorpseudocarbostyril (s. S. 316 f.) unter gewissen Bedingungen in p-Chlorcarbostyril um (s. S. 315).

I. Chlorderivate der Oxychinoline.

B-1-Oxy-2(4?)-Chlorchinolin, $C_9H_5N(OH)Cl$. Bildet sich beim Einleiten von Chlor in eine gut gekühlte Lösung von B-1-Oxychinolin in Eisessig, neben Dichloroxychinolin (s. d.) (Hebebrand[1]).

Weisse Nädelchen. Schmelzpunkt 129 bis 130°. Geht bei weiterer Chlorirung in Dichloroxychinolin über (s. d.).

$C_9H_5(OH)ClN.HCl$. Gelbe Nädelchen. Schmelzpunkt 253°. — $[C_9H_5(OH)ClN.HCl]_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Nädelchen.

B-1-Oxy-2-4-Dichlorchinolin, $C_9H_4N(OH)Cl_2$. Entsteht beim Einleiten von Chlor in eine nicht gekühlte, 10procentige Eisessiglösung von Oxychinolin (Hebebrand[2]). Bildet sich ferner durch Zersetzung des Dichloroxychinolins mit saurem schwefligsaurem Natrium, oder beim Kochen desselben mit Alkohol oder verdünnten Säuren; sowie in mehr oder weniger geringer Menge bei allen Umsetzungen des Trichlorketochinolins (s. d.) (Hebebrand[2]).

Lange feine Nadeln. Schmelzpunkt 179 bis 180°. In Alkalien wie in Säuren mit gelber Farbe löslich. Die Salze sind indessen leicht zersetzlich. Giebt bei weiterer Chlorirung Trichlorketochinolin (s. d.).

$[C_9H_4(OH)Cl_2N.HCl]_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Lange orangefarbene Nadeln. — $C_9H_4NCl_2(OCOCH_3)$. Kleine weisse Kryställchen. Schmelzpunkt 97 bis 98°. Wird durch Wasser wieder zerlegt.

B-1-Oxy-2-, 3-, 4-Trichlorchinolin, $C_9H_3N(OH)Cl_3$. Entsteht beim Erhitzen der wässerigen Lösung des Trichlorketochinolins, sowie aus

---

[1]) B. (1888) 21, 2979. — [2]) Ibid. 2980, vgl. auch Einhorn und Lauch, A. 243, 361.

dem Pentachlorketochinolin (s. d.) beim Erhitzen mit Natriumdisulfit oder Wasser (Hebebrand[1]).

Lange weisse Nadeln. Schmelzpunkt 213 bis 214°. Wird beim Erhitzen mit Sodalösung nicht zersetzt. (Mithin kann das dritte Chloratom nicht in die Py-α-Stellung eingetreten sein.)

$[C_9H_3(OH)Cl_3N . HCl]_2 . PtCl_4 + 2H_2O$. Orangefarbene Nadeln. — $C_9H_3NCl_3(OCOCH_3)$. Dünne, durchsichtige, schnell verwitternde Schwalbenschwanzzwillinge. Schmelzpunkt 172 bis 173°.

Chlorderivate des Carbostyrils.

B-3-Chlorcarbostyril, $C_9H_5NCl(OH)$. Entsteht beim Kochen der absolut alkoholischen Lösung des Pseudochlorcarbostyrils (Einhorn und Lauch[2]). Ferner aus dem B-3-Dichlorcarbostyril (s. d.) beim längeren Erhitzen mit Natronlauge (Einhorn und Lauch[3]).

Nadeln. Schmelzpunkt 262 bis 263°. Giebt mit Kaliumpermanganat oxydirt Chlorisatin.

B-4-Chlorcarbostyril, $C_9H_5NCl(OH)$. Durch Erhitzen des B-4-Dichlorcarbostyrils (s. d.) mit absolutem Alkohol oder mit Natronlauge erhalten (Einhorn und Lauch[4]).

Glänzende Blättchen. Schmelzpunkt 287°.

Py-β-Chlorcarbostyril (Py-α-β-Oxychlorchinolin), $C_9H_5\left(\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}\right)N$. Aus Dichlorchinolin (Schmelzpunkt 104°, aus Hydrocarbostyril) und alkoholischem Kali, und Verseifen des zunächst gebildeten flüssigen Chlorcarbostyriläthers mit verdünnter Salzsäure, oder durch Erhitzen von Dichlorchinolin mit verdünnter Salzsäure auf 120° (Friedländer und Weinberg[5]).

Nadeln. Schmelzpunkt 241 bis 242°. Bildet beim Erhitzen mit Phosphorchlorid Dichlorchinolin.

β-Chlorcarbostyriläthyläther, $C_9H_5NCl(OC_2H_5)$. Entsteht bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Dichlorchinolin (Friedländer und Weinberg[5]).

Flüssigkeit. Siedepunkt 269° (Friedländer und Weinberg[6]).

Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 120° wird β-α-Chloroxychinolin gebildet.

Py-γ-Chlorcarbostyril (Py-3-1-Chloroxychinolin), $C_9H_5NCl(OH)$. Bildet sich beim Erhitzen von Py-γ-Chlorcarbostyriläthyläther (s. d.) mit Salzsäure (Friedländer und Weinberg[5]). Entsteht beim Erwärmen

[1]) B. (1888) 21, 2981. — [2]) A. 243, 345 u. B. (1888) 21, R. 232. — [3]) A. 243, 354. — [4]) Ibid. 358. — [5]) B. (1882) 15, 336 und 2680. — [6]) Ibid. 2684.

von Orthoamidophenylpropiolsäure mit verdünnter Salzsäure (A. Spiegel[1]), oder aus salzsaurer Amidophenylpropiolsäure beim Erhitzen auf 105° (Baeyer und Bloem[2]):

$$C_6H_4\begin{cases}C \equiv C - CO - OH\\ NH_2\end{cases} + HCl = H_2O + C_6H_4\begin{cases}C(Cl) = CH\\ N = C - OH\end{cases}$$

Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung der salzsauren Amidophenylpropiolsäure scheidet sich ebenfalls γ-Chlorcarbostyril ab. Hierbei findet gleichzeitig Wasserabspaltung und Salzsäureanlagerung statt.

Seideglänzende Nadeln. Schmelzpunkt 246°. Sublimirt unzersetzt. In kaltem Wasser unlöslich, in heissem schwer löslich. In verdünntem Ammoniak unlöslich, in Natronlauge löslich, wird aber durch Kohlensäure gefällt.

Bei der Kalischmelze entstehen zwei isomere Dioxychinoline (Friedländer und Weinberg).

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid entsteht ein Dichlorchinolin vom Schmelzpunkt 67° (Baeyer und Bloem).

Py-γ-Chlor-N-Methylpseudocarbostyril, $C_9H_5OCl(NCH_3)$. Durch Erhitzen des Py-γ-Chlorcarbostyrils mit Jodmethyl, Methylalkohol und Aetznatron entstehend (Friedländer und Müller[3]). Haarförmige weisse Nadeln. Schmelzpunkt 117,5°. Giebt mit Natriummethyl- oder -äthylalkoholat erwärmt Py-γ-Methoxy- bez. Aethoxymethylpseudocarbostyril, $C_9H_5O(OC_xH_y)(NCH_3)$ (s. d.).

Py-γ-Chlorcarbostyriläthyläther, $C_9H_5NCl(OC_2H_5)$. Entsteht beim Erwärmen des Py-α-γ-Dichlorchinolins, $C_9H_5NCl_2$, mit alkoholischem Kali (Friedländer und Weinberg[4]).

Grosse flache Nadeln. Schmelzpunkt 43°. Siedepunkt 270°. Wird durch Erhitzen mit Salzsäure auf 110° zu Py-γ-Chlorcarbostyril verseift.

α-Chlorchinophenol, C_9H_5ClOHN. Aus α-Oxychinophenol und Phosphorchlorid. Blättchen. Schmelzpunkt 180°. Besitzt stark saure Eigenschaften (Friedländer und Weinberg[4]). Die Stellung des Chlors und der Hydroxylgruppe ist unbekannt.

Isomer den Monochloroxychinolinen ist das N-Chlor-Py-Ketodihydrochinolin, $C_9H_6O.NCl$ (Pseudochlorcarbostyril)

$$= \begin{array}{c} CH \quad CH \\ HC \quad C \quad CH \\ HC \quad C \quad CO \\ CH \quad NCl \end{array}$$

[1]) B. (1882) 15, 337. — [2]) Ibid. 2149. — [3]) B. (1887) 20, 2013. — [4]) B. (1882) 15, 2684.

Entsteht bei der Einwirkung von unterchloriger Säure (aus Chlorkalk und Borsäure) auf Chinolin (Einhorn und Lauch[1]); bildet sich auch beim Einleiten von Kohlensäure in eine mit Natriumhypochlorit versetzte alkalische Lösung von Carbostyril (Einhorn und Lauch[1]).

Prismatische Nadeln. Schmelzpunkt 112°. Leicht löslich in Alkalien und Säuren. Wird aus alkalischer (in der Kälte bereiteter) Lösung durch Kohlensäure wieder gefällt. Wird bei der Einwirkung verschiedener Reagentien (Alkalien beim Erhitzen, Zink- und Quecksilberäthyl, Natriummalonsäureester, Anilin, Phenylhydrazin, Cyankalium) leicht in Carbostyril übergeführt. Wandelt sich beim Erhitzen einer absolut alkoholischen, sowie anderer Lösungen, unter plötzlicher heftiger Reaction, ferner beim Schmelzen, sowie im festen Zustande bei gewöhnlicher Temperatur, in B-3-Chlorcarbostyril, $C_9H_5NCl(OH)$, (s. d.) um. Beim Umkrystallisiren aus Essigester bildet sich noch ein drittes Isomeres vom Schmelzpunkt 206° (silberglänzende Krystalle). Beim Behandeln mit Chlorphosphor wird Py-1-Chlorchinolin gebildet.

Dichlorcarbostyril, $C_9H_5Cl_2NO$. Beim Kochen einer Lösung von Carbostyril in Eisessig und Salzsäure mit überschüssigem chlorsaurem Kali (Friedländer und Weinberg[2]).

Feine weisse Nadeln (aus Eisessig). Schmelzpunkt 249°.

B-3-Dichlorcarbostyril, $C_9H_5NCl(OCl)$. Entsteht bei der Einwirkung von unterchloriger Säure (aus Borsäure und Chlorkalk) auf eine wässerige Lösung von B-3-Chlorchinolin (Einhorn und Lauch[3]). Ferner auch bei der Einwirkung von Natriumhypochlorit auf eine alkalische Lösung von B-3-Chlorcarbostyril (Einhorn und Lauch[3]).

Nadeln. Schmelzpunkt 145° (115°). Wird durch Erhitzen mit Alkalien oder mit Alkohol in B-3-Chlorcarbostyril umgewandelt.

B-4-Dichlorcarbostyril, $C_9H_5NCl(OCl)$. Bildet sich in analoger Weise wie die vorige Verbindung aus B-4-Chlorchinolin (Einhorn und Lauch[4]).

Glänzende Nadeln. Schmelzpunkt 155°. Wandelt sich beim Erhitzen mit Alkohol oder Natronlauge in B-4-Chlorchinolin um.

Trichlorcarbostyril, $C_9H_3Cl_3NOH$. Beim Einleiten von Chlor in eine essigsaure Lösung von Chinolin (Rotheit[5]).

Krystalle. Schmelzpunkt 200°. Giebt mit Jodwasserstoffsäure bei 250° Carbostyril.

---

[1]) A. **243**, 342 ff. u. B. (1888) **21**, R. 231. — [2]) B. (1882) **15**, 1425. — [3]) A. **243**, 354 u. B. (1888) **21**, R. 233. — [4]) A. **243**, 357. — [5]) J. pr. Ch. **29**, 300; B. (1884) **17**, R. 330.

II. Bromderivate der Oxychinoline.

Allgemeine Bildungsweisen.

1) Bei der directen Einwirkung von Brom auf die Oxychinoline. Hierbei entstehen gleichzeitig die Mono- und Poly-Bromide des Oxychinolins nach der allgemeinen Gleichung:

$$C_9H_6(OH)N + 2Br_x = {}_xHBr + C_9H_{6-x}Br_xN.$$

2) Bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Orthoamidophenylpropiolsäure entsteht Monobromoxychinolin:

$$C_9H_7NO_2 + HBr = H_2O + C_9H_6BrNO.$$

3) Eine Bromoxychinolincarbonsäure wird beim Erhitzen in Kohlensäure und Bromoxychinolin zerlegt.

Monobromorthooxychinolin, $C_9H_5NBr(OH)$. Bildet sich beim Erhitzen von Monobromorthooxychinolincarbonsäure, $C_9H_4NBr(OH)COOH$, auf 200° (Schmitt und Engelmann[1]).

Weisse Nadeln. Schmelzpunkt 119 bis 120°.

Monobromanaoxychinolin, $C_9H_5BrN(OH).BrH$. Das bromwasserstoffsaure Salz dieses Bromides entsteht beim Vermischen von 1 Mol. salzsauren Oxychinolins mit 1 Mol. Brom.

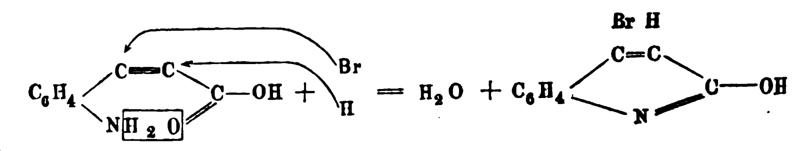
Gelbliche Krystallkörner. Schmelzpunkt 272 bis 273°. Mit Eisenchlorid entsteht in der alkoholischen Lösung eine Braunfärbung (Skraup[2]).

Monobromparaoxychinolin, $C_9H_5NBr(OH)$. Entsteht bei der Einwirkung von Brom auf Oxychinolin (Skraup[3]).

Gelbliche, spröde Nadeln. Schmelzpunkt 184 bis 185°.

Py-γ-Bromcarbostyril, $C_9H_5NBr(OH)$. Entsteht bei der Einwirkung von Salzsäure auf den Methyläther des γ-Bromcarbostyrils (Friedländer und Weinberg[4]).

Bei der Einwirkung verdünnter Bromwasserstoffsäure auf Amidophenylpropiolsäure, unter neben einander verlaufender Wasserabspaltung und Bromwasserstoffaddition (Baeyer und Bloem[5]):



[1]) B. (1887) 20, 2694. — [2]) M. 3, 565 u. B. (1882) 15, R. 2376. — [3]) M. 3, 553 u. B. (1882) 15, R. 2374. — [4]) B. (1882) 15, 1425 u. 2682. — [5]) Ibid. 2151.

Nadeln. Schmelzpunkt 266 bis 267°. Sublimirt unzersetzt.

Bei der Kalischmelze bei 200° entstehen zwei isomere Dioxychinoline neben Indol:

$$C_9H_5Br(OH)N + KOH = KBr + C_9H_5(OH)_2N.$$

Monobrommethylcarbostyril (Py-γ-Bromcarbostyrilmethyläther), $C_9H_5NBr(OCH_3)$. Bei der Einwirkung von Bromdampf auf Aethylcarbostyril, unter gleichzeitiger Veränderung der Aethylgruppe und Abspaltung eines Kohlenstoffatoms als Bromoform. Hierbei entstehen zunächst Bromadditionsproducte, welche durch schweflige Säure oder Alkohol zersetzt werden (Friedländer und Weinberg[1]):

$$C_9H_6(OC_2H_5)N + 3Br_2 = CHBr_3 + C_9H_5Br(OCH_3)N + 2HBr.$$

Ferner bei der Einwirkung von Bromdampf auf Methylcarbostyril:

$$C_9H_6(OCH_3)N + Br_2 = HBr + C_9H_5Br(OCH_3)N$$

(Friedländer und Weinberg).

Weisse Nadeln. Schmelzpunkt 93°. Leicht löslich in Alkohol. Schwache Base.

Dibromorthooxychinolin, $C_9H_4NBr_2(OH)$. Entsteht bei der Einwirkung von überschüssigem Brom auf die wässerige, salzsaure oder alkoholische Lösung von B-Orthooxychinolin [Bedall und O. Fischer[2], Skraup[3]], ferner beim Erhitzen der in Eisessig suspendirten Orthooxychinolincarbonsäure mit Brom (Schmitt und Engelmann[4]); sowie aus einer isomeren Oxychinolincarbonsäure bei der Einwirkung von Brom auf die salzsaure Lösung (Lippmann und Fleissner[5]).

Seideglänzende Nadeln. Schmelzpunkt 193 bis 195° (Bedall und O. Fischer), 195 bis 196° (Skraup). Schwach basisch. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid grünlichschwarz gefärbt.

Dibromcarbostyril, $C_9H_4N(OH)Br_2$. Neben Monobromcarbostyril bei der Einwirkung von Brom auf Carbostyril (Friedländer und Weinberg[6]). Nicht näher untersucht.

Tribromkynurin, $C_9H_3NBr_3(OH)$. Aus Tetrabromkynurin beim Kochen mit Alkohol (Brieger[7]).

Farblose Nadeln.

Isotribromkynurin, $C_9H_4Br_3NO$? Durch directe Bromirung von Kynurin erhalten (Brieger[7]).

Tetrabromkynurin, $C_9H_2NBr_4(OH)$. Bildet sich beim Erwärmen von Kynurensäure mit Bromwasser neben Kohlensäure (Brieger[7]):

$$C_9H_5(OH)(CO_2H)N + 4Br_2 = CO_2 + 4HBr + C_9H_2Br_4(OH)N.$$

Gelbes Krystallpulver.

---

[1]) B. (1882) 15, 1424 f. — [2]) B. (1881) 14, 1367, vgl. auch O. Fischer, B. (1883) 16, 713. — [3]) M. 3, 543 u. B. (1882) 15, R. 2373. — [4]) B. (1887) 20, 2694. — [5]) M. 8, 315 u. B. (1887) 20, R. 565. — [6]) B. (1882) 15, 1425. — [7]) Zeitschr. f. physiolog. Chemie 4, 89.

Jodderivate des Carbostyrils.

Py-γ-Jodcarbostyril, $C_9H_5NJ(OH)$. Bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf o-Amidophenylpropiolsäure entstehend (Baeyer und Bloem[1]).

Farblose Nadeln. Schmelzpunkt 276°. Sublimirbar.

Oxychinolinsulfosäuren.

Die Oxychinolinsulfosäuren entstehen:

1) bei Sulfurirung der Oxychinoline (und ihrer Alkyläther); sowie

2) aus den Chinolindisulfosäuren, beim Erhitzen mit Aetznatron auf eine nicht zu hohe Temperatur (150°), unter Ersetzung einer Sulfogruppe durch die Hydroxylgruppe. Bei stärkerem Erhitzen mit Aetznatron wird auch die zweite Sulfogruppe herausgenommen, und es entstehen Dioxychinoline.

Von den Oxychinolinsulfosäuren leiten sich zwei Reihen von Salzen ab. Bei der Einwirkung dieser Säuren auf Carbonate entstehen die sog. sauren Salze von der Formel, $C_9H_5N(OH)SO_3\overset{I}{M}$, während durch Umsetzung mit Metallhydroxyden (Barium- und Calciumhydroxyd) sog. basische Salze von der Formel $C_9H_5N\!<\!{}^{O}_{SO_3}\!>\!\overset{II}{M}$ sich bilden.

(sog.) α-Oxychinolinsulfosäure, $C_9H_5N(OH)SO_3H + H_2O$. Entsteht beim Schmelzen von α-chinolindisulfosaurem Kalium mit Aetznatron bei 160° (La Coste und Valeur[2]).

Hellgelbe Flocken. Giebt oxydirt anscheinend Chinolinsäure.

$C_9H_5N(OH)SO_3K + H_2O$. Rosa gefärbte krystallinische Krusten oder monokline Prismen. — $[C_9H_5N(OH)SO_3]_2Ba + 3H_2O$. Nadeln. — $[C_9H_5N(OH)SO_3]_2Ca + 6H_2O$. Nadeln. — $[C_9H_5N(OH).SO_3]_2Cu + 4H_2O$. Nadeln. — $C_9H_5N\!<\!{}^{O}_{SO_3}\!>\!Ba + 3H_2O$. Gelbe Nadeln. — $C_9H_5N\!<\!{}^{O}_{SO_3}\!>\!Ca + 1\frac{1}{2}H_2O$. Hellgelbe oder graue Nadeln.

(sog.) β-Oxychinolinsulfosäure, $C_9H_5N(OH)SO_3H + H_2O$. Aus der β-Chinolindisulfosäure durch Schmelzen mit Aetznatron erhalten (La Coste und Valeur[3]).

Gelbe Blättchen. Schmelzpunkt 270 bis 275°.

Die Stellung der Substituenten beider Säuren ist noch nicht aufgeklärt; nur ist anzunehmen, dass sowohl die Hydroxyl- wie die Sulfogruppe im Benzolkern sich befinden.

---

[1]) B. (1882) 15, 2149. — [2]) B. (1886) 19, 997 u. (1887) 20, 100; vgl. auch D. R.-P. Kl. 22, Nr. 29920 vom 20. April 1884 (Erloschen). — [3]) B. (1886) 19, 998 u. (1887) 20, 3200.

Anaoxychinolinsulfosäure, $C_9H_5N(OH)SO_3H$. Durch Sulfurirung des Anaoxychinolins erhalten (Riemerschmied[1]).

Hellgelbe Blättchen. Schmelzpunkt 270°. Giebt mit Eisenchlorid eine schwarzgrüne Färbung.

Methylcarbostyrilsulfosäure, $C_9H_5N(OCH_3).SO_3H$. Bildet sich beim Eintragen von schwefelsaurem Carbostyrilmethyläther in rauchende Schwefelsäure (Feer und Königs[2]).

Weisse Nadeln. Sehr beständig gegen schmelzendes Aetzkali. Wird beim Erhitzen mit Chlorphosphor in ein Trichlorchinolin (Schmelzpunkt 140°) umgewandelt.

Nitrosooxychinolin.

B-4-Nitroso-3-oxychinolin, $C_9H_5N(NO)(OH)$. Entsteht bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf die salzsaure Lösung des Paraoxychinolins (Mathëus[3]).

Goldgelbe Nädelchen. Bildet mit Alkalien grüngefärbte Salze. Wird durch Salpetersäure zu B-4-Nitro-3-oxychinolin, $C_9H_5N(NO_2)(OH)$, oxydirt; giebt reducirt Amidooxychinolin (s. d.). Die Nitrosogruppe befindet sich in der Orthostellung zur Hydroxylgruppe (Mathëus).

Nitrooxychinoline.

Die Nitro-oxychinoline entstehen:

1) Beim Nitriren der Oxychinoline. Hierbei bilden sich entweder nur Mononitrokörper, oder Gemische von Mono- und Dinitro-Derivaten.

2) Ferner bilden sich Nitro-oxychinoline durch Condensation von Nitroamidozimmtsäuren (s. u.).

3) Ein Nitrooxychinolin ist durch Erhitzen einer Nitrooxychinolincarbonsäure erhalten.

4) Endlich wird das Nitrosoparaoxychinolin durch Oxydation in Nitroparaoxychinolin übergeführt.

Die Constitution eines aus dem Cinchonin erhaltenen Nitrooxychinolins ist noch nicht aufgeklärt (s. u.).

Die Nitrooxychinoline zeigen noch, wenn auch schwach, basische Eigenschaften, und daneben die der Phenole.

A. Mononitroderivate.

B-1-Oxy-4-Nitrochinolin, $C_9H_5N(OH)(NO_2)$. Entsteht beim Erhitzen der B-1-Oxy-4(?)-Nitrochinolincarbonsäure, $C_9H_4N(OH)(NO_2)COOH$, auf 200° (Schmitt und Engelmann[4]).

Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 173°. Giebt reducirt ein Amidooxy-

---

[1]) B. (1883) 16, 724. — [2]) B. (1885) 18, 2395. — [3]) B. (1888) 21, 1886. — [4]) B. (1887) 20, 2693.

chinolin (B-4-1-,?), das durch Chlorkalklösung in ein Chlorchinonimid übergeführt wird. Daraus folgt für die Nitrogruppe die Parastellung zur Hydroxylgruppe, d. h. die vorliegende Verbindung ist ein B-ortho-oxy-ana-nitrochinolin.

Mononitrometaoxychinolin, $C_9H_5N(OH)(NO_2)$. Durch Behandeln von Metaoxychinolin mit rauchender Salpetersäure erhalten (Skraup[1]).

Gelbe Krystallnadeln. Schmelzpunkt 255°. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid rothgelb gefärbt (Skraup).

B-4-Mononitroparaoxychinolin, $C_9H_5N(NO_2)(OH)$. Entsteht beim Nitriren des Paraoxychinolins (Skraup[2]); ferner beim Erhitzen der B-3-Oxychinolincarbonsäure, $C_9H_5N(OH)(COOH)$, mit verdünnter Salpetersäure (Schmitt und Altschul[3]); sowie auch bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Nitrosooxychinolin (Mathëus[4]). Wollige, gelbe Nädelchen. Schmelzpunkt 139 bis 140° (Skraup), 136° (Schmitt und Altschul), 134° (Mathëus). Die verdünnte alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid röthlich gefärbt.

$C_9H_5(OH)(NO_2)N.HNO_3 + H_2O$. Orangerothe Prismen.

(sog.) α-Nitrocarbostyril, $C_9H_5N(NO_2)(OH)$. Entsteht beim Erhitzen von α-Nitro-o-amidozimmtsäure mit Salzsäure auf 150° (Friedländer und Lazarus[5]).

Nadeln, bei 320° noch nicht schmelzend.

(sog.) β-Nitrocarbostyril, $C_9H_5N(NO_2)(OH)$. In gleicher Weise wie die α-Verbindung, aus der β-Nitro-o-amidozimmtsäure erhalten (Friedländer und Lazarus[5]). Entsteht auch beim Eintragen von o-Amidozimmtsäureäther in ein Gemisch von Natriumnitrat und Schwefelsäure in der Kälte (Friedländer und Lazarus[5]).

Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 260°.

(sog.) γ-Nitrocarbostyril, $C_9H_5N(NO_2)(OH)$. Durch Nitrirung des Carbostyrils mit Salpeterschwefelsäure erhalten (Friedländer und Lazarus[6]).

Nadeln. Schmelzpunkt 280°.

γ-Nitrocarbostyrilmethyläther, $C_9H_5N(NO_2)(OCH_3)$. Durch Erhitzen von γ-Nitrocarbostyrilsilber mit Jodmethyl erhalten (Feer und Königs[7]).

Weisse Nädelchen. Schmelzpunkt 181°. Sublimirbar.

Nitrooxychinolin, $C_9H_5N(NO_2)(OH)$. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf den Syrup entstehend, welcher als Nebenproduct bei der Darstellung der Cinchoninsäure (durch Oxydation des Cinchonins) entsteht (Weidel und Hazura[8]).

---

[1]) M. 3, 564. — [2]) Ibid. 551. — [3]) B. (1887) 20, 2697, vgl. auch Altschul, B. (1888) 21, 2254. — [4]) B. (1888) 21, 1887. — [5]) A. 229, 243 u. B. (1885) 18, R. 554. — [6]) A. 229, 245. — [7]) B. (1885) 18, 2396. — [8]) M. 3, 773.

Weisses, glanzloses Pulver (mikroskopisch kleine Blättchen). Theilweise unzersetzt sublimirbar; schmilzt bei hoher Temperatur unter Zersetzung (über 300°).

$(C_9H_6N_2O_3 + HCl)_2 + PtCl_4$. Rothgelb gefärbte, monokline Säulen.

B. Dinitroderivate.

Dinitro-o-oxychinolin, $C_9H_4N(NO_2)_2(OH)$. Durch Nitrirung von o-Oxychinolin erhalten [Bedall und O. Fischer[1]), Skraup[2])]. Entsteht auch bei der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf o-Oxychinolincarbonsäure (Schmitt und Engelmann[3]).

Schwer lösliche goldgelbe Blättchen. Schmelzpunkt 276°. Durch Eisenchlorid wird die alkoholische Lösung granatroth gefärbt.

Amidoderivate der Oxychinoline.

(Amidophenole der Chinolinreihe.)

Die Amidoderivate der Oxychinolinbasen entstehen:

1) Durch Reduction der Nitrooxychinoline:

$$C_9H_5(NO_2)N(OH) + H_6 = 2H_2O + C_9H_5(NH_2)N(OH).$$

(Ebenso auch aus dem Nitrosooxychinolin.)

2) Ferner werden Amidooxychinoline erhalten bei der Reduction der durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf Oxychinoline erhaltenen Azokörper (s. d.), z. B.:

$$C_6H_5N:N.C_9H_5N.(OH) + 2H_2$$
$$= C_6H_5NH_2 + H_2N.C_9H_5N(OH).$$

Die Amidooxychinoline sind starke, zweisäurige Basen, sie vereinigen in sich sowohl den Charakter eines primären Amins, als den einer tertiären Base, und sind gleichzeitig Phenole.

B-1-4-Oxyamidochinolin, $C_9H_5N(OH)(NH_2)$. Bei der Einwirkung nascirenden Wasserstoffs auf Benzolsulfosäureazo-o-Oxychinolin, $C_6H_4(SO_2OH).N_2.C_9H_5N(OH)$ (aus Diazobenzolsulfosäure und o-Oxychinolin) (O. Fischer und Renouf[4]).

Gelbe, krystallinische Masse; leicht zersetzlich.

Bildet bei gemässigter Oxydation Chinolinchinon (s. S. 333). Bei der Oxydation mit Permanganat entsteht eine Pyridindicarbonsäure. Hieraus folgt, dass die Amidogruppe im Benzolkern eingetreten ist.

$C_9H_8N_2O.H_2SO_4$. Weiche, seideglänzende, gelblichweisse Nädelchen. — $C_9H_8N_2O.2HCl$. Gelbbraune Nadeln.

---

[1]) B. (1881) 14, 1368. — [2]) M. 3, 542. — [3]) B. (1887) 20, 2692. — [4]) B. (1884) 17, 1643.

Constitution des Amidooxychinolins. Da das Amidooxychinolin bei der energischen Oxydation eine Pyridindicarbonsäure giebt, so folgt daraus, dass die substituirende Amidogruppe ebenso wie die Hydroxylgruppe im Benzolkern eingetreten ist.

Die Amidogruppe kann im Benzolkern in der Meta-, Para- oder Ana-Stellung sich finden:

a
p
m
OH N

O. Fischer und Renouf nehmen nun aus Analogie zu den entsprechenden Abkömmlingen des Naphtols an, dass auch bei den Oxychinolinderivaten die Amido- und die Oxygruppe zu einander die Parastellung einnehmen.

B-4-Amido-3-Oxychinolin, $C_9H_5N(NH_2)(OH) + 2H_2O$. Entsteht bei der Reduction des B-4-Nitrosoparaoxychinolins, $C_9H_5N(NO)(OH)$, mit Zinnchlorür (Mathëus[1]); oder durch Reduction des B-4-Nitroparaoxychinolins, $C_9H_5N(NO_2)(OH)$, mittelst Schwefelammonium (Altschul[2]); sowie bei der Spaltung des Benzolsulfosäureazoparaoxychinolins, $SO_3H . C_6H_4N_2 . C_9H_5N(OH)$, durch Zinnchlorür (Mathëus[3]).

Farblose Nadeln, beim Erhitzen auf 100° sich gelbgrün färbend. Schmelzpunkt 185°. In verdünnten Säuren mit rother, in Alkalien mit grünlicher, nicht beständiger Farbe löslich. Wird durch Eisenchlorid zu β-Chinolinchinon (s. d.) oxydirt.

$C_9H_5(OH)(NH_2)N . H_2SO_4$. Röthlichgelbe Prismen. — Pikrat: Dunkelroth gefärbte Blättchen.

γ-Amidocarbostyril, $C_9H_5N(NH_2)(OH)$. Durch Reduction des γ-Nitrocarbostyrils mittelst Zinn und Salzsäure erhalten (Friedländer und Lazarus[4]).

Gelbe Blättchen. Bei 320° nicht schmelzend.

γ-Amidocarbostyrilmethyläther, $C_9H_5N(NH_2)(OCH_3)$. Entsteht bei der Reduction des γ-Nitrocarbostyrilmethyläthers mit Zinnchlorür (Feer und Königs[5]).

Silberglänzende Blättchen. Schmelzpunkt 103°.

Wird beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 120° zu γ-Amidocarbostyril verseift; durch Kaliumpermanganat zu α'-Methoxypyridindicarbonsäure, $C_5H_2(OCH_3)N(COOH)_2$ (s. S. 135), oxydirt.

---

[1]) B. (1888) 21, 1886. — [2]) Ibid. 2255. — [3]) Ibid. 1645. — [4]) A. 229, 246 u. B. (1885) 18, R. 555. — [5]) B. (1885) 18, 2397.

N-Amidopseudocarbostyril, $C_6H_4\langle{}^{CH=CH}_{N(NH_2)}\rangle CO$ (inneres Anhydrid der o-Hydrazinzimmtsäure):

$$C_6H_4\langle{}^{NH-NH_2}_{CH=CH}\quad O=C-OH = H_2O + C_6H_4\langle{}^{CH=CH}_{N-(NH_2)}\rangle CO.$$

Entsteht beim Kochen von hydrazinzimmtsulfosaurem Natrium mit Salzsäure (E. Fischer[1]).

Feine Nadeln vom Schmelzpunkt 127°. Unzersetzt flüchtig. Beim Behandeln mit salpetriger Säure wird Carbostyril gebildet (vgl. S. 308).

Azoderivate der Oxychinoline.

Die Oxyderivate des Chinolins zeigen wie die Phenole der aromatischen Reihe die Eigenschaft, sich mit den Diazoverbindungen der Benzolreihe zu beständigen Azoverbindungen zu vereinigen. Ortho-, Meta- und Para-Oxychinolin reagiren derart mit Diazoverbindungen (O. Fischer, s. u.). Ebenso wie die einfachen Diazobenzolderivate reagiren auch die Sulfosäuren mit den Oxychinolinen. Die resultirenden Azoverbindungen entstehen nach den Gleichungen:

$$C_6H_5N:N-Cl + C_9H_6NOH = HCl + C_6H_5.N:N.C_9H_5N(OH),$$

oder:

$$C_6H_5\langle{}^{N=N}_{SO_3}\rangle + C_9H_6N(OH) = C_6H_4\langle{}^{N:N-C_9H_5N(OH)}_{SO_3H}.$$

Azoderivate des o-Oxychinolins.

o-Oxychinolin-Diazobenzolsulfosäure,

$$C_6H_4\langle{}^{SO_3H}_{N=N-C_9H_5NOH.}$$

Entsteht bei der Einwirkung von Diazobenzolsulfosäure auf o-Oxychinolin (O. Fischer und Renouf[2]).

Orangerothe Nädelchen.

Wird durch Zinnchlorür in Sulfanilsäure und B-1-4-Oxyamidochinolin gespalten (s. S. 323).

---

[1]) B. (1881) 14, 480, vgl. auch E. Fischer und Kuzel, A. 221, 279. — [2]) B. (1884) 17, 1642.

Durch Einwirkung von anderen Diazochloriden auf die alkalische Lösung des Orthooxychinolins sind ferner noch folgende Azofarbstoffe erhalten worden (Mathëus[1]).

Benzolazoorthooxychinolin, $C_6H_5N{=}N.C_9H_5N(OH)$. Bräunlichgelbe glänzende Nädelchen, in Alkalien mit gelbrother Farbe löslich.

Parabrombenzolazoorthooxychinolin, $BrC_6H_4N{=}N.C_9H_5N(OH)$. Gelbbrauner Niederschlag oder goldgelbe feine Nädelchen.

Paratoluolazoorthooxychinolin, $CH_3C_6H_4N{=}N.C_9H_5N(OH)$. Gelbbraune metallglänzende Blättchen.

β-Naphtalinazoorthooxychinolin, β-$C_{10}H_7N{=}N.C_9H_5N(OH)$. Röthlichbraune Nädelchen.

Ferner leiten sich vom Paraoxychinolin folgende Azofarbstoffe ab (Mathëus[2]):

$C_6H_5N_2.C_9H_5N(OH)$. Orangerothe Nadeln. — $CH_3C_6H_4N_2.C_9H_5N(OH)$. Rothe Nadeln. — $BrC_6H_4N_2.C_9H_5N(OH)$. Hellrothe Nädelchen. — $SO_3H.C_6H_4N_2.C_9H_5N(OH)$. Orangerothe Nadeln. — $C_{10}H_7N_2.C_9H_5N(OH)$. Dunkelrothe Nadeln.

Dioxychinoline.

1) Dioxychinoline entstehen bei der Kalischmelze der Oxychinolinsulfosäuren:

$$C_9H_5{}^{OH}_{SO_3H}N + KOH = KHSO_3 + C_9H_5(OH)_2N.$$

2) Dioxychinoline entstehen bei der Kalischmelze der Halogencarbostyrile:

$$C_9H_5NCl(OH) + HONa = NaCl + C_9H_5N(OH)_2.$$

Hier gilt die schon früher erwähnte Regel, dass die Halogenatome um so fester gebunden sind, je weiter sie vom Stickstoff im Pyridinkern entfernt sind (die in der β- und γ-Stellung befindlichen Chloratome sind fester gebunden, als die α-Substituenten) (vgl. S. 313).

3) Ein Dioxychinolin bildet sich auch neben Carbostyril bei der Darstellung des letzteren aus Orthonitrozimmtsäure (s. u.).

4) Ein Dioxychinolin und zwar (α-γ) bildet sich bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf o-Amidophenylpropiolsäure:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C{\equiv}C{-}COOH\\NH_2\end{matrix}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}\overset{OH}{\underset{\gamma}{C}}{=}\overset{H}{\underset{\beta}{C}}\\ \quad\ \ |_{\alpha}\\N{=}C{-}OH.\end{matrix}\right.$$

5) Ein im Benzolkern substituirtes Dioxychinolin entsteht durch Oxydation eines Amidooxychinolins, das hierbei zuerst in Chinolinchinon umgewandelt wird (O. Fischer):

[1]) B. (1888) 21, 1644. — [2]) Ibid. 1642 f.

$$C_9H_5(NH_2)N.(OH) + O = NH_3 + C_9H_5O_2N,$$

und dieses wird durch schweflige Säure zu Dioxychinolin reducirt:

$$C_9H_5(O_2)N + H_2 = C_9H_5(OH)_2N.$$

Nicht von allen Dioxychinolinen ist die Stellung der Hydroxylgruppen mit Sicherheit ermittelt. Im Allgemeinen sind die im Benzolkern befindlichen Hydroxylgruppen der Dioxychinoline dadurch ausgezeichnet, dass sie stärker sauer sind, als die im Pyridinkern befindlichen Hydroxylgruppen. Dagegen werden die letzteren bei der Einwirkung von Chlorphosphor leicht durch Chlor ersetzt, die ersteren nicht.

Der basische Charakter ist in den Dioxychinolinen erheblich abgeschwächt; die Salze mit Säuren werden theilweise durch Wasser zerlegt.

B-1-2-Dioxychinolin (?). Der Dimethyläther eines B-1-2-(?)-Dioxychinolins, $C_9H_5N(OCH_3)_2$, entsteht aus der Amidoveratrumsäure, $C_6H_2(COOH)(OCH_3)_2(NH_2)$, durch Condensation mit Glycerin, Nitrobenzol und Schwefelsäure, unter Abspaltung von Kohlensäureanhydrid (Goldschmiedt[1]).

Oel. Die Stellung der beiden Methoxylgruppen ist nicht sicher festgestellt, da die Constitution der Amidoveratrumsäure noch unbekannt ist.

$C_9H_5(OCH_3)_2N.HCl$. Feine Nadeln, leicht löslich. — $[C_9H_5(OCH_3)_2N.HCl]_2.PtCl_4 + H_2O$. Hellgelbe feine Nadeln. — $C_9H_5(OCH_3)_2N.C_6H_2(NO_2)_3(OH)$. Gelbe Nädelchen. Schmelzpunkt 257°. — $[C_9H_5(OCH_3)_2N]_2H_2Cr_2O_7$. Hellgelber krystallinischer Niederschlag.

Chinolinhydrochinon, $C_9H_5N(OH)_2$ (B-1-4-Dioxychinolin). Bei der Reduction von Chinolinchinon entstehend (O. Fischer und Renouf[2]). Ferner bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Chinolinchinonanilid.

$$C_9H_5NONC_6H_5 + H_2 + H_2O = C_6H_5NH_2 + C_9H_5N(OH)_2$$

(O. Fischer und Renouf).

Lange, dünne, farblose Nadeln. Beim Erhitzen erst gegen 220° sich zersetzend. Durch Eisenchlorid wird das B-1-4-Dioxychinolin zu Chinolinchinon oxydirt.

B-4-Dioxychinolin, $C_9H_5N(OH)_2$. Entsteht beim Schmelzen der Anachinolinsulfosäure mit Aetzkali, und ebenso aus dem Anaoxychinolin (Lellmann[3]) (vgl. S. 307).

Glänzende grünlichbraune Nadeln. Beim Erhitzen auf 260° allmälig sich bräunend, schmilzt aber noch nicht bei 320°. Die Stellung einer Hydroxylgruppe ist noch unbekannt.

---

[1]) M. 8, 342. — [2]) B. (1884) 17, 1645. — [3]) B. (1887) 20, 2174 f.

Das salzsaure Salz (glänzende, gelbe Nadeln) wird durch Wasser sofort zerlegt.

Ebenso entstehen zwei isomere Dioxychinoline beim Schmelzen der beiden isomeren Chinolindisulfosäuren mit Aetzkali; in diesen Dioxychinolinen steht der eine Substituent vermuthlich, wie in den Chinolindisulfosäuren, in der Orthostellung; die Stellung des zweiten Substituenten ist unbekannt.

α-Dioxychinolin, $C_9H_5N(OH)_2$. Entsteht beim Schmelzen von α-chinolindisulfosaurem Kalium mit Aetzkali (La Coste und Valeur[1]).

Nadeln. Schmelzpunkt 130 bis 136°.

$C_9H_5(OH)_2N.HCl + H_2O$. Krystalle. Schmelzpunkt 254 bis 256°. — $[C_9H_5(OH)_2N.HCl]_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Krystallinisch. — $C_9H_5(OH)_2N.C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 227 bis 237°.

$C_9H_5N(OH)(OCH_3)$. Dickes Oel. — $C_9H_5N(OH)(OCH_3).HCl + H_2O$. Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt (unter Zersetzung) bei 255 bis 259°. — $[C_9H_5N(OH)(OCH_3).HCl]_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Krystallinisch. — $C_9H_5N(OH)(OCH_3).C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 221 bis 226°.

$C_9H_5N(OCH_3)_2$. Nicht erstarrendes Oel. — $C_9H_5N(OCH_3)_2.HCl + H_2O$. Hellgelber, leicht löslicher, krystallinischer Körper. Schmelzpunkt 262 bis 266°. — $[C_9H_5N(OCH_3)_2.HCl]_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Dunkelrothe Krystalle. — $C_9H_5N(OCH_3)_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$. Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 102 bis 104°. — $C_9H_5N(OCH_3)_2.CH_3J$. Braune monokline Tafeln. Schmelzpunkt 210 bis 212°.

$C_9H_5N(OH)(OC_2H_3O)$. Feine Nadeln. Schmelzpunkt 115 bis 117°. — $C_9H_5N(OCOC_6H_5)_2$. Feine Nadeln. Schmelzpunkt 130 bis 134°.

β-Dioxychinolin, $C_9H_5N(OH)_2$. Entsteht beim Schmelzen von β-chinolindisulfosaurem Kalium mit Aetzkali (La Coste und Valeur[2]).

Nadeln. Schmelzpunkt 68°.

α-Oxychinophenol (Benzoxycarbostyril), $C_9H_5N(OH)_2$. Wird durch Schmelzen von γ-Brom- oder Chlorcarbostyril mit Kali neben α-γ-Dioxychinolin erhalten (Friedländer und Weinberg[3]).

Weisse, concentrisch gruppirte Nadeln. Schmelzpunkt 189°. Beim Erwärmen mit Phosphorchlorid entsteht Chloroxychinolin (α-Chlorchinophenol, s. S. 316).

$C_9H_6NO_2Ag$. Weiss, krystallinisch.

Oxycarbostyril, $C_9H_5N(OH)_2$. Entsteht bei der Reduction von Orthonitrozimmtsäureäthylester mit alkoholischem Schwefelammonium (Friedländer und Ostermaier[4]).

Nadeln. Schmelzpunkt 190,5°. Sublimirbar. Färbt sich intensiv roth beim Erwärmen mit einigen Tropfen Salpetersäure.

Wird durch Kaliumpermanganatlösung zu Orthonitrobenzoësäure oxydirt; mit Zinn und Salzsäure oder mit Zinkstaub und Salzsäure zu Carbostyril reducirt.

---

[1]) B. (1886) **19**, 997 u. (1887) **20**, 1820, vgl. auch D. R.-P. Kl. 22, Nr. 29920 vom 20. April 1884 (Erloschen). — [2]) B. (1887) **20**, 3200; vgl. auch Anm. 1. — [3]) B. (1882) **15**, 2684. — [4]) B. (1881) **14**, 1918, vgl. auch B. (1882) **15**, 333.

Starke einbasische Säure; zerlegt Carbonate. Dieser stark saure Charakter lässt darauf schliessen, dass eine Hydroxylgruppe im Benzolkern sich befindet.

$(C_9H_6NO_2)_2Ba$. Verfilzte feine Nadeln.

Oxycarbostyriläthyläther, $C_2H_5 . C_9H_6NO_2$. Aus Oxycarbostyril, Jodäthyl, Alkohol und Aetzkali (Friedländer und Ostermaier). Lange, dicke Prismen. Schmelzpunkt 73°. Destillirt fast unzersetzt. Starke Base.

$C_{11}H_{11}NO_2HCl$. Aeusserst zerfliessliche Krystalle. — $(C_{11}H_{11}NO_2 . HCl)_2PtCl_4$ (bei 100°). Krystalle.

β-Oxycarbostyril (α-β-Dioxychinolin), $C_9H_5N(OH)_2$. Beim Schmelzen des β-Chlorcarbostyrils mit Aetzkali entstehend (Friedländer und Weinberg[1]).

Feine farblose Nadeln. Schmelzpunkt oberhalb 300°. Sublimirbar. Schwach basisch.

In Alkalien unter Bildung gut charakterisirter, beständiger Salze löslich. Bei der Einwirkung von Phosphorchlorid entsteht α-β-Dichlorchinolin.

$C_9H_6NO_2Ag$. Weisser Niederschlag.

α-γ-Dioxychinolin, $C_9H_5N(OH)_2$ (γ-Oxycarbostyril). Entsteht beim Schmelzen des γ-Chlor- oder γ-Bromcarbostyrils mit Aetzkali (Friedländer und Weinberg[2]).

Aus o-Amidophenylpropiolsäure bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure (Baeyer und Bloem[3]). Ist ferner auch erhalten durch Reduction des Orthonitrobenzoylmalonsäureesters, $NO_2 . C_6H_4CO . CH(COOC_2H_5)_2$, mit Zinn und wässerig alkoholischer Salzsäure (Bischoff[4]).

Farblose Nadeln. Schmilzt noch nicht bei 320°. Sublimirt unzersetzt.

Die Lösung des γ-Oxycarbostyrils in Ammoniak färbt sich allmälig unter Bildung eines unbeständigen sauren Farbstoffes blau.

Bildet beim Erhitzen mit Phosphorchlorid das α-γ-Dichlorchinolin.

Giebt bei der Einwirkung von Salpetersäure, nach dem Eindampfen der salpetersauren Lösung eine Nitrodioxypyridincarbonsäure, $C_5HN(OH)_2(NO_2)(COOH)$ (Bischoff[4]).

$C_9H_6NO_2Ag$. Nadeln.

$C_9H_5N(OH)(O\text{-}C_2H_5)$. Entsteht aus dem Orthonitrobenzoylmalonsäureester neben dem Dioxychinolin (Bischoff[4]). Farblose Nadeln. Schmelzpunkt 228°.

γ-Oxycarbostyrilsulfosäure, $C_9H_4N(OH)_2SO_3H$ (Baeyer und Bloem[3]). Beim Erhitzen von Amidophenylpropiolsäure mit concentrirter Schwefelsäure während kurzer Zeit auf 200 bis 220°.

---

[1]) B. (1882) **15**, 2681. — [2]) Ibid. 2683. — [3]) Ibid. 2151. — [4]) B. (1889) **22**, 387.

Zersetzt sich noch nicht bei 280°. In kaltem Wasser schwer, in heissem sehr leicht löslich.

Nitroso-γ-Oxycarbostyril (Chinisatoxim), $C_9H_4N(OH)(NOH)O$. Aus Oxycarbostyril und salpetriger Säure (Baeyer und Homolka[1]):

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} \overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-C\overset{H}{\underset{H}{=}} \\ \quad | \\ N=C-OH \end{array}\right. + NOOH = H_2O + C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} CO-C=NOH \\ \quad\;\; | \\ N=C-OH. \end{array}\right.$$

Bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Oxycarbostyril findet wahrscheinlich eine Umlagerung statt: die an der γ-Stelle befindliche Hydroxylgruppe giebt ein Wasserstoffatom an das β-Kohlenstoffatom ab, und der übrig gebliebene Sauerstoff bindet sich zweifach mit dem Kohlenstoff; die beiden Wasserstoffatome am β-Kohlenstoff treten mit einem Sauerstoff der salpetrigen Säure zusammen als Wasser aus, und die Oximido- oder Isonitroso-Gruppe tritt an ihre Stelle.

Derselbe Körper entsteht nach Baeyer und Homolka[2]) bei der Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Chinisatin bei Gegenwart von absolutem Alkohol (100 Thln.) bei 100° während zweier Stunden:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} CO-CO \\ \quad\quad | \\ N=COH \end{array}\right. + NH_2.OH = H_2O + C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} CO-C=N.OH \\ \quad\quad | \\ N=C-OH \end{array}\right. .$$

Orangegelbe, kleine Prismen. Schmelzpunkt 208°. In Alkalicarbonaten und in Ammoniak mit smaragdgrüner Farbe löslich; in fixen Alkalien mit rothbrauner Farbe. Wird durch concentrirte Salzsäure in Chinisatin und Hydroxylamin zerlegt (s. S. 334); durch Zinnchlorür zu β-γ-Dioxycarbostyril reducirt.

Giebt bei Reduction mit Zinkstaub und Eisessig Acetyldioxytetrahydrochinolin, $C_{11}H_{13}NO_3$ (Baeyer und Homolka).

In naher Beziehung zu dem γ-Oxycarbostyril steht ferner eine Verbindung, die als ein Derivat eines am Stickstoff methylirten Chinolinketons, also des N-Methylpseudocarbostyrils aufgefasst werden kann, nämlich das:

γ-Oxymethylpseudocarbostyril oder N-Methyl-Py-1-3-Diketochinolin. Diese Verbindung, welche entweder der Formel I, oder der Formel II entspricht:

---

[1]) B. (1883) 16, 2216. — [2]) B. (1884) 17, 985.

I: C(OH), CH, CO, NCH$_3$ oder: II: CO, CH$_2$, CO, NCH$_3$,

steht beim Erhitzen des Py-γ-Methoxy- oder Py-γ-Aethoxymethyl-udocarbostyrils, $C_9H_5O.NCH_3.(OC_xH_y)$, mit verdünnter Salzsäure 120° (Friedländer und Müller[1]).

Weisse Nädelchen. Schmelzpunkt 259 bis 260°. In Alkalien lös-a. Die Verbindung kann als das am Stickstoffatom methylirte Derivat s γ-Oxycarbostyrils (s. d.) aufgefasst werden; nur bleibt es unbestimmt, hier ein Oxyketon oder ein Diketon des Chinolins vorliegt. (Die Lös-hkeit in Alkalien würde für die Formel I sprechen.)

Giebt beim Behandeln mit salpetriger Säure eine

Nitrosoverbindung, $C_{10}H_8NO_2(NO)$, die in rothen Nadeln kry-allisirt, Schmelzpunkt 188° (Friedländer und Müller[2]).

In Alkalien und Alkalicarbonaten mit grüner Farbe löslich. Wird irch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 120° in Methylpseudo-itin, $C_6H_4<^{CO}_{N(CH_3)}>CO$, übergeführt; giebt beim Erwärmen mit Zinn-lorür β-γ-Dioxymethylpseudocarbostyril (s. S. 334), neben Ammo-ak (Friedländer und Müller[2]).

γ-Methoxymethylpseudocarbostyril, $C_9H_5O(NCH_3)(OCH_3)$. itsteht beim Erhitzen des γ-Chlorcarbostyrils, $C_9H_5N(OH)Cl$, mit Na-iummethylalkoholat (Friedländer und Müller[3]).

Feine weisse Nadeln. Schmelzpunkt 68°. Stärker basisch als das ethylpseudocarbostyril. Wird durch Erhitzen mit Salzsäure unter Ab-altung von Chlormethyl in γ-Oxymethylpseudocarbostyril übergeführt.

$(C_{11}H_{11}O_2N.HCl)_2.PtCl_4$. Längliche Pyramiden.

γ-Aethoxymethylpseudocarbostyril, $C_9H_5O(NCH_3)(OC_2H_5)$. is dem γ-Chlorcarbostyril durch Erhitzen mit Natriumäthylalkoholat halten (Friedländer und Müller[3]).

Feine weisse Nadeln. Schmelzpunkt 87,5°. Wird durch Erhitzen it verdünnter Salzsäure auf 120° zu γ-Oxymethylpseudocarbostyril rseift.

Nitroderivate der Dioxychinoline.

Von Nitroderivaten der Dioxychinoline ist bisher nur eines (durch itrirung eines Dioxychinolins oder von Chinolinderivaten) dargestellt orden.

---

[1]) B. (1887) 20, 2014. — [2]) Ibid. 2015. — [3]) Ibid. 2013.

Nitrodioxychinolin (Chinolsäure), $C_9H_4N(NO_2)(OH)_2$. Bei der Behandlung von Cinchonin mit Salpetersäure entstehend (Weidel[1]).

Entsteht ferner beim Behandeln des Tetrahydrochinolins mit Salpetersäure (L. Hoffmann und W. Königs[2]).

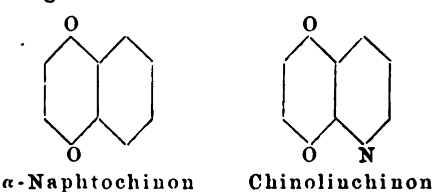
Kleine, glanzlose Krystalle. Löst sich in einer geringen Menge von Kalilauge oder Ammoniak mit carminrother Farbe auf; auf Zusatz von Wasser verschwindet die Färbung. Wird beim Kochen mit Salpetersäure zu Cinchomeronsäure oxydirt (Weidel und Schmidt[3]).

$AgC_9H_5N_2O_4$. Krystallinisch. — $C_9H_6N_2O_4 . HCl$. Lange Nadeln. — $(C_9H_6N_2O_4 . HCl)_2PtCl_4$. Dunkelorangegelbe Nadeln.

Chinone der Chinolinreihe.

Der Benzolkern des Chinolins zeigt in vielen Beziehungen ein gleiches Verhalten wie ein Benzolkern des Naphtalins. Dies zeigt sich auch in der Fähigkeit des Chinolins, wie das Naphtalin verschiedene Chinone zu bilden.

Dem α-Naphtochinon entspricht ein Chinolinchinon. — In beiden Körpern stehen zwei Sauerstoffatome im Benzolkern zu einander in der Parastellung.



α-Naphtochinon Chinolinchinon

Das β-Naphtochinon enthält bekanntlich die beiden Sauerstoffatome in der Orthostellung zu einander und zwar einerseits an einem α-, andererseits an einem β-Platz.

Dem β-Naphtochinon entsprechen in der Chinolinreihe zwei von einander verschiedene β-Chinolinchinone, je nach der relativen Stellung zum Stickstoff, der hier die Isomerieverhältnisse beeinflusst:

I. II.

β-Naphtochinon β-Chinolinchinone

[1]) A. 173, 9. — [2]) B. (1883) 16, 736, vgl. auch Königs, B. (1879) 12, 450. — [3]) B. (1879) 12, 1152.

Die Chinone der Chinolinreihe entstehen durch Oxydation der midooxychinoline (s. u.) und der Dioxychinoline:

$$C_9H_5(OH)_2N + O = H_2O + C_9H_5(O_2)N.$$

ur das α-Chinolinchinon ist bisher im freien Zustande bekannt.

α-Chinolinchinon, $C_9H_5NO_2$ (B-1-4). Bei der gemässigten Oxy- ation des B-4-1-Amidooxychinolins mittelst Chromsäure entstehend). Fischer und Renouf[1]) (s. S. 323).

Ferner bei der Oxydation von (B-1-4-)-Dioxychinolin mit Eisen- ilorid (O. Fischer und Renouf).

Flache Nadeln, mit eigenthümlichem grünen Schimmer. Zersetzt ch schon bei 110 bis 120°. Schwach basisch. Die Salze mit Mineral- iuren werden durch Wasser zersetzt.

Bildet beim Kochen mit Anilin Chinolinchinonanilid, $_{15}H_{10}ON_2$ (s. u.).

Reducirt bildet es B-1-4-Dioxychinolin, $C_9H_5N(OH)_2$ (s. S. 327).

Chinolinchinonanilid, $C_9H_5NO:NC_6H_5$. Beim Kochen einer koholischen Lösung von Chinolinchinon mit überschüssigem Anilin tstehend (O. Fischer und Renouf[1]).

Kupferrothe Blättchen mit grünem Oberflächenschimmer. Schmelz- ınkt über 190°. In verdünnten Mineralsäuren mit violetter Farbe ılich.

Wird durch Zinn und Salzsäure in Anilin und B-1-4-Dioxychinolin rlegt (s. S. 327).

β-Chinolinchinon. Dasselbe ist bisher in freiem Zustande nicht ›lirt worden. Dagegen entsteht das schwefelsaure Salz, bei der Be- ndlung des B-4-Amido-3-Oxychinolins (s. S. 324) in schwefelsaurer ısung mit Eisenchlorid (Mathëus[2]).

$C_9H_5O_2N . H_2SO_4$. Gelbe rhombische Blättchen.

β-Chinolinchinonoxim, $C_9H_5O.N:NOH$. Goldgelbe Nädelchen.

Trioxychinolin.

Nur ein Trioxychinolin ist bisher in freiem Zustande dargestellt orden.

β-γ-Dioxycarbostyril, $C_9H_4N(OH)_3$ (α-β-γ-Trioxychinolin). ıtsteht bei der Reduction des Nitroso-γ-oxycarbostyrils mittelst nnchlorür (Baeyer und Homolka[3]).

Lange, farblose Nadeln. Schmilzt noch nicht bei 310°. In ver- ınnten Alkalien mit blauer Farbe löslich. Die Lösung wird an der Luft ıter Abscheidung eines violetten Niederschlages entfärbt.

---

[1]) B. (1884) 17, 1644. — [2]) B. (1888) 21, 1887. — [3]) B. (1883) 16, 2216.

Oxydirt sich beim Erwärmen mit Salzsäure und Eisenchlorid auf 70 bis 80° zu Chinisatinsäure, $C_9H_7NO_4$.

Ein Derivat eines isomeren Dioxypseudocarbostyrils ist das Py-β-γ-Dioxymethylpseudocarbostyril, $C_9H_4(OH)_2O(NCH_3)$. Entsteht bei der Reduction des Nitroso-γ-Oxymethylpseudocarbostyrils, $C_9H_5O_2(NCH_3)NO$ (Schmelzpunkt 188°, s. S. 331), mittelst Zinnchlorür neben Ammoniak (Friedländer und Müller[1]).

Weisse Nadeln, beim Erhitzen auf 200° ohne zu schmelzen sich zersetzend. Wird in alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid zum N-Methylpseudochinisatin, $C_9H_4O_3(NCH_3)$ (s. d.), oxydirt.

In naher Beziehung zum Trioxychinolin steht ferner das: Chinisatin, $C_9H_5NO_3$. Inneres Anhydrid (Lactim) der Chinisatinsäure (Orthoamidophenylmesoxalylsäure). Entsteht beim Erhitzen von Chinisatinsäure auf 120 bis 125° (Baeyer und Homolka[2]).

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CO-CO \\ NH_2 \quad O \end{matrix}\right\rangle C-OH = H_2O + C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CO-CO \\ N= \end{matrix}\right\rangle C-OH.$$

Entsteht ferner beim Kochen des Chinisatoxims mit Salzsäure neben Hydroxylamin:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CO-C=NOH \\ | \\ N=C-OH \end{matrix}\right. + HOH = NH_2OH + C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CO-CO \\ | \\ N=C-OH \end{matrix}\right. .$$

Färbt sich beim Erhitzen über 125° dunkel; schmilzt langsam zwischen 255 bis 260°. In verdünnter Natronlauge mit rothgelber Farbe löslich. Die Lösung entfärbt sich rasch, nimmt sehr leicht Wasser auf, und verwandelt sich an der Luft in Chinisatinsäure:

$$C_9H_5NO_3 + H_2O = C_9H_7NO_4.$$

Bei der Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Chinisatin entsteht Chinisatoxim oder Nitroso-γ-Oxycarbostyril, $C_9H_4NO(OH)(NOH)$ (s. S. 330):

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CO-C\,O \\ | \\ N-C-OH \end{matrix}\right. + H_2NOH = H_2O + C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CO-C=NOH \\ | \\ N=C-OH \end{matrix}\right. .$$

N-Methylpseudochinisatin, $C_9H_4O_3(NCH_3)$. Entsteht bei der Oxydation der alkoholischen Lösung des Py-β-γ-Dioxymethylpseudocarbostyrils mittelst Eisenchlorid:

---

[1]) B. (1887) **20**, 2015. — [2]) B. (1883) **16**, 2220; B. (1884) **17**, 985.

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C(OH) \\ C(OH) \\ CO \\ NCH_3 \end{matrix}\right. + O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CO \\ CO \\ CO \\ NCH_3 \end{matrix}\right. + H_2O$$

riedländer und Müller[1]).

Schmelzpunkt 120 bis 122°. In Alkalien mit gelber Farbe löslich.

Halogensubstituirte Polyoxychinoline.

B-2-4-Dichlor-B-1-Oxy-Py-α-Oxychinolin, $C_9H_3NCl_2(OH)_2$. ıtsteht beim Erhitzen des Dichloräthoxymonoxychinolins, $C_9H_3NCl_2$ H)(OC_2H_5), mit concentrirter Salzsäure auf 120°, sowie beim Er-zen des Trichlorketochinolins, $C_9H_4Cl_3ON$, mit Methylalkohol (Hebe-and[2]).

Nadeln. Schmelzpunkt 278°.

Aethoxydichloroxychinolin, $C_9H_3NCl_2(OH)(OC_2H_5)$. Bildet h in geringer Menge beim Erhitzen einer äthylalkoholischen Lösung von ichlorketochinolin, $C_9H_4Cl_3ON$, neben Dichloroxychinolin, $C_9H_4NCl_2$ H), und Trichloroxychinolin, $C_9H_3NCl_3(OH)$ (Hebebrand[3]) (vgl. 314 f.).

Lange, sehr dünne, weisse, wollige Nadeln. Schmelzpunkt 150 ı 151°.

Tetrachlordioxychinolin, $C_9HNCl_4(OH)_2$. Entsteht bei der nwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kalium auf Kynurin (Jaffé[4]).

Gelbe Blättchen. Schmelzpunkt 179°.

Oxyderivate der Homologen des Chinolins.

I. Oxymethylchinoline, $C_9H_5(CH_3)N.OH$.

Von den nächsten Homologen des Chinolins, den Methylchinolinen, bereits eine erhebliche Anzahl von Oxyderivaten bekannt.

Als allgemeine Bildungsweise kann für die im Benzolkern hydroxy-ten Oxymethylchinoline gelten: Die Kalischmelze der Methylchino-nsulfosäuren:

$$C_9H_5(CH_3)NSO_3H + KOH = KHSO_3 + C_9H_5(CH_3)N.OH.$$

---

[1]) B. (1887) 20, 2015. — [2]) B. (1888) 21, 2986. — [3]) Ibid. 2985. — [4]) Zeitschr. physiol. Chemie 7, 399.

A. Oxyderivate der Toluchinoline.

Paraoxyorthotoluchinolin, $C_9H_5N(CH_3)(OH)$ (B-3-1-Oxymethylchinolin). Entsteht beim Schmelzen der Orthotoluchinolin-p-Sulfosäure mit Aetznatron (Herzfeld [1]).

Nadeln. Schmelzpunkt 200°.

Anaoxyorthotoluchinolin, $C_9H_5N(CH_3)(OH)$ (B-4-1-Oxymethylchinolin). Bildet sich beim Schmelzen der Orthotoluchinolin-ana-sulfosäure mit Aetzkali (Herzfeld [2]).

Krystalle. Schmelzpunkt 245 bis 248°. Sublimirbar.

o-Methoxytoluchinolin, $C_9H_5NCH_3(OCH_3)$ (Herzfeld [3]).

Dickflüssiges Oel. Siedepunkt 225 bis 230°.

$(C_{11}H_{11}NO.HCl)_2PtCl_4$. Gelbe Nadeln.

o-Oxy-p-Methylchinolin, $C_9H_5N(CH_3)(OH)$ (B-1-3-Oxymethylchinolin). Entsteht beim Schmelzen der p-Methyl-o-chinolinsulfosäure, $C_9H_5(SO_3H)(CH_3)N$, mit Aetznatron [O. Fischer und Willmack [4]), Herzfeld [5])].

Farblose Tafeln. Schmelzpunkt 95 bis 96°. Unzersetzt destillirbar und sublimirbar. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung.

Bildet reducirt ein Tetrahydrür, $C_{10}H_{13}NO$.

$C_{10}H_8N.OH.HCl$. Gelbes Pulver. — $(C_{10}H_8N.OH.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Kleine, dottergelbe Nadeln.

o-Methoxy-p-toluchinolin, $C_9H_5N(CH_3)(OCH_3)$ (Herzfeld [5]).

Gelbbraunes Oel.

$(C_{10}H_8.N.OCH_3.HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$. Brauner, krystallinischer Niederschlag.

B-3-Methylcarbostyril, $C_9H_5N(CH_3)(OH)$. Entsteht beim Erhitzen des N-Chlor-B-3-Methylpseudocarbostyril, $C_9H_5O(CH_3)(NCl)$, mit Natronlauge (Einhorn und Lauch [6]).

Krystallinisch. Schmelzpunkt 228°. Giebt beim Behandeln mit Natriumhypochlorit wieder N-Chlor-B-3-Methylpseudocarbostyril.

---

[1]) B. (1884) 17, 903. — [2]) Ibid. 905 und 1551. — [3]) Ibid. 1551. — [4]) Ibid. 441. — [5]) Ibid. 1553. — [6]) A. 243, 359 u. B. (1888) 21, R. 233.

B. Oxyderivate der im Pyridinkern substituirten Methylchinoline.

Die Oxyderivate der im Pyridinkern substituirten Methylchinoline sen sich nach folgenden Reactionen gewinnen:

1) Synthetisch aus Amidophenolen mittelst Aldehyd und Salzsäure, ch der Gleichung:

$$C_6H_4{}^{OH}_{NH_2} + 2\,C_2H_4O = C_{10}H_8N.OH + 2\,H_2O + H_2.$$

2) Aus den Chinaldinsulfosäuren durch Schmelzen mit Aetzkali.

3) Ferner können synthetisch ein Oxychinaldin und ein Oxylepidin alten werden durch Condensation des Acetessigesters mit Anilin unten).

Die Oxychinaldine tragen gleichzeitig die Kennzeichen von Phenolen d von Aminen an sich, und erweisen sich gleich dem Chinaldin sehr actionsfähig.

Sie liefern, wie die Phenole der aromatischen Reihe, Alkyläther, so ethylderivate (Anisole); und liefern bei der Reduction Hydrüre.

Orthooxychinaldin, $C_9H_5N(CH_3)(OH)$ (B-1-Py-1-Oxymethyl-inolin). Aus Orthochinaldinsulfosäure beim Schmelzen mit tzkali erhalten (Döbner und v. Miller[1]).

Ferner durch Condensation von o-Amidophenol, Paraldehyd und lzsäure (Döbner und v. Miller[1]), oder beim Erhitzen von Ortho-ro- und Orthoamidophenol mit Milchsäure und Schwefelsäure (Wal-ch und Wüsten[2]).

Prismatische, farblose Krystalle. Schmelzpunkt 74°. Siedepunkt 6 bis 267°; sublimirbar. Bildet sowohl mit Basen wie mit Säuren Salze.

Salzsaures o-Oxychinaldin-Platinchlorid, $(C_{10}H_9NO.HCl)_2PtCl_4$ $2\,H_2O$. Büschelförmig gruppirte, hellgelbe Nadeln, die in kaltem Wasser wer löslich sind (Döbner, v. Miller).

Bei der Behandlung mit Jodmethyl und Kali entsteht der: Methyl-her, $C_{10}H_8N(OCH_3)$. Derselbe bildet sich auch durch Condensation n o-Anisidin mit Paraldehyd und Salzsäure (Döbner und v. Miller[3]). Farblose Krystalle. Schmelzpunkt 125°. Siedepunkt 282°.

Paraoxychinaldin, $C_9H_5N(CH_3)(OH)$ (B-3-Py-1-Oxymethyl-inolin). Entsteht beim Schmelzen der Parachinaldinsulfosäure mit etzkali (Döbner und v. Miller[4]).

Ferner durch Condensation von Paraamidophenol, Aldehyd und Salz-ure (Döbner und v. Miller[4]).

---

[1]) B. (1884) 17, 1705. — [2]) B. (1883) 16, 2010. — [3]) B. (1884) 17, 1707. — Ibid. 1708.

Farblose, spiessartige Krystalle. Schmelzpunkt 213°.

$(C_{10}H_9NO.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe, sternförmige Nadeln.

β-Oxychinaldin, $C_{10}H_8N.OH$. Entsteht beim Schmelzen von β-Chinaldinsulfosäure (s. S. 288) mit Aetzkali (Döbner und v. Miller[1]). Farblose, silberglänzende Blättchen. Schmelzpunkt 232 bis 234°. Destillirt unter geringer Zersetzung.

$C_{10}H_9NO.HCl + 2H_2O$. Lange, citronengelbe Nadeln. — $(C_{10}H_9NO.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Citronengelbe, kleine Nadeln.

Py-γ-Oxy-α-Methylchinolin, $C_9H_5N(OH)CH_3$ (γ-Oxychinaldin) (Py-3-1-Oxymethylchinolin). Wird erhalten durch Condensation von Anilin mit Acetessigsäureäther [Conrad und Limpach[2]), Conrad und Eckhardt[3]), L. Knorr[4])].

Hierbei entsteht zuerst β-Anilacetessigsäureäthylester, der entweder als Phenylimidobuttersäureester oder als Phenylamidocrotonsäureester aufgefasst werden muss, entsprechend den Formeln I und II:

$$\text{I. } CH_3.C(NC_6H_5).CH_2COOC_2H_5$$

oder

$$\text{II. } CH_3.C(NHC_6H_5):CH.COOC_2H_5.$$

Giebt man der ersteren Formel den Vorzug, so verläuft die Condensation des Anilins mit dem Acetessigester folgendermaassen:

$$\text{I. } C_6H_5NH_2 + O{:}C\Big\langle{CH_3 \atop CH_2.CO.OC_2H_5} = H_2O + C_6H_5N{:}C\Big\langle{CH_3 \atop CH_2.COO.C_2H_5}.$$

$$\text{II. } C_6H_4\Big\langle{H \quad CH(COOC_2H_5) \atop N{=}C.CH_3} = C_2H_6O + C_6H_4\Big\langle{C(OH){=}CH \atop N{=}C{-}CH_3}$$

Wenn dagegen der Anilacetessigsäureester als β-Phenylamidocrotonsäureester aufzufassen ist, so kann die Condensation desselben zum γ-Oxychinaldin folgendermaassen verlaufen:

---

[1]) B. (1884) **17**, 1709. — [2]) B. (1887) **20**, 944 u. 948; (1888) **21**, 1965. D. R.-P. Kl. 22, Nr. 42276 vom 14. März 1887. — [3]) B. (1889) **22**, 73. — [4]) B. (1883) **16**, 2595; B. (1884) **17**, 540; (1887) **20**, 1397; A. **236**, 69; vgl. auch Knorr u. Antrick, B. (1884) **17**, 2870.

$$C_6H_4\langle \begin{matrix} H \quad COOC_2H_5 \\ \diagdown CH \\ \| \\ H \diagup C.CH_3 \\ N \end{matrix} = C_6H_4\langle \begin{matrix} C(OH) \\ \diagup \diagdown CH \\ \| \\ \diagdown \diagup C.CH_3 \\ N \end{matrix} + C_2H_5OH.$$

In diesem Falle könnte mithin das Stickstoffatom mit drei Kohlen-atomen in Verbindung treten, was im ersteren Falle nicht mög- wäre.

Für diese Annahme, also für die Auffassung der Anilacetessig- e als β-Phenylamidocrotonsäure spricht u. A. die Thatsache, dass essigester sich auch mit einer secundären Base, mit Diäthylamin, $I_5)_2NH$, unter Wasseraustritt, vereinigt. In diesem Falle können die zur Wasserbildung erforderlichen zwei Wasserstoffatome nicht e der Amidogruppe entnommen sein; und gleiche Verhältnisse können r auch bei der Bildung der Anilacetessigsäure vorausgesetzt werden Conrad und Limpach[1]), Conrad und Eckhardt[2])].

Diese Synthese des γ-Oxychinaldins, welche in der Weise ausgeführt , dass zuerst der β-Phenylamidocrotonsäureester durch Vereinigung beiden Componenten in der Kälte oder bei gelindem Erwärmen dar- ellt, und dieser durch Erhitzen auf hohe Temperatur für sich con- irt wird, lässt sich verallgemeinern, wenn man statt des Anilins die ologen desselben mit Acetessigester condensirt:

$$H_y.C_6H_3\langle \begin{matrix} H \quad COOC_2H_5 \\ \diagdown CH \\ \| \\ H \diagup C.CH_3 \\ N \end{matrix} = C_xH_y.C_6H_3\langle \begin{matrix} C(OH) \\ \diagup \diagdown CH \\ \| \\ \diagdown \diagup C.CH_3 \\ N \end{matrix} + C_2H_5OH.$$

Ferner können auf solche Weise auch im Benzolkern methoxylirte aldine erhalten werden, wenn man statt des Anilins und seiner ologen methoxylirte Aniline, d. h. Anisidin, $C_6H_4(OCH_3)NH_2$, u. s. w. Acetessigester condensirt [Conrad und Limpach[1]), Conrad Eckhardt[2])].

Eigenschaften des Py-γ-Oxychinaldins. Glänzende pris- sche Krystalle. Schmilzt wasserfrei bei 230 bis 231°. Bei gewöhn- m Druck nur unter starker Zersetzung oberhalb 360° destillirbar. eissem Wasser und in Alkohol leicht löslich. Die concentrirte erige Lösung zeigt schwach alkalische Reaction. Besitzt intensiv ren Geschmack. Verbindet sich mit Säuren zu gut krystallisirenden n. In der wässerigen Lösung der freien Base wird durch Eisen- id eine intensiv gelbrothe Färbung hervorgerufen. Giebt, mit Chlor- phor behandelt, Py-γ-Chlorchinaldin (s. S. 274). Wird durch Kalium-

---

[1]) B. (1887) 20, 944; (1888) 21, 523 u. 1649. D. R.-P. Kl. 22, Nr. 42276 14. März 1887. — [2]) B. (1889) 22, 73.

permanganat zu Acetylanthranilsäure oxydirt. Beim Behandeln mit Schwefelphosphor entsteht Thiochinaldin, $C_9H_5N(CH_3)(SH)$ (s. d.). Giebt bei der Einwirkung von Diazoverbindungen Azofarbstoffe.

$C_9H_5(CH_3)(OH)N.HCl$. Leicht lösliche Krystalle. — $[C_9H_5(CH_3)(OH)N.HCl]_2PtCl_4$. Hellgelbe verfilzte Nädelchen. Schmelzpunkt 215°. — Chromat: Schmelzpunkt 106 bis 108°. — Pikrat: Schmelzpunkt 200°.

$C_9H_5(CH_3)(OH)N.CH_3J + H_2O$. Durch Erhitzen des Natriumoxychinaldins mit Jodmethyl in Benzollösung auf 140° und Ansäuern der wässerigen Lösung des erhaltenen Productes mit Salzsäure erhalten (Conrad und Eckhardt[1]).

Atlasglänzende lange Nadeln. Schmelzpunkt 201°. Giebt bei der Einwirkung ätzender oder kohlensaurer Alkalien, sowie von Silberoxyd Methylchinaldon (s. d.).

$C_9H_5(CH_3)(OH)N.CH_3Cl$. Aus dem Jodid bei der Einwirkung von Chlorsilber erhalten.

Prismen. Schmelzpunkt 217°.

$(C_{11}H_{12}NOCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Krystalle. Schmelzpunkt 240°.

Py-γ-Methoxychinaldin, $C_9H_5N(CH_3)(OCH_3)$. Bildet sich beim Erhitzen des γ-Chlorchinaldins mit Natriummethylat auf 130 bis 140° (Conrad und Limpach[2]).

Lange feine Nadeln. Schmelzpunkt 82°. Siedepunkt 294 bis 298°. In heissem Wasser nur wenig löslich. Reagirt deutlich alkalisch. Leicht löslich in verdünnten Säuren. Leicht löslich auch in Alkohol und Aether. Besitzt stark kühlenden, dem Pfefferminzöl ähnlichen Geschmack. Wird durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 200° in Chlormethyl und γ-Oxychinaldin zerlegt. Wandelt sich bei kurzem Erhitzen für sich im geschlossenen Rohr auf 315° in das isomere N-Methyl-Py-γ-Chinaldon, $C_9H_5O(CH_3)(NCH_3)$ (s. d.) um (Conrad und Limpach[3]).

Quecksilberdoppelsalz: Schmelzpunkt 232°.

Py-γ-Methoxychinaldinjodmethylat, $C_9H_5(CH_3)(OCH_3)NCH_3J$. Entsteht beim Erhitzen des γ-Methoxychinaldins mit Jodmethyl in Benzollösung auf 80 bis 100° (Conrad und Eckhardt[4]).

Weisse glänzende Nadeln. Schmelzpunkt 201°. Wird durch Silberoxyd in Methylchinaldon übergeführt (s. d.) (Conrad und Eckhardt[4]).

Isomer dem Py-γ-Methoxychinaldin ist das N-Methyl-γ-chinaldon; beide Verbindungen stehen zu einander in demselben Verhältnisse, wie das Methylcarbostyril und das N-Methylpseudocarbostyril (s. d.):

N-Methyl-γ-chinaldon, $C_9H_5O(CH_3)NCH_3$ (N-Methyl-Py-γ-Ketodihydrochinaldin). Entsteht bei kurzem Erhitzen des isomeren Py-γ-Methoxychinaldins für sich im geschlossenen Rohr auf 315 bis 320°

[1]) B. (1889) 22, 73. — [2]) B. (1887) 20 954. — [3]) Ibid. 956. — [4]) B. (1889) 22, 76.

(Conrad und Limpach[1]); ferner auch beim Erhitzen des Py-γ-Oxychinaldins mit überschüssigem Jodmethyl auf 120°. Das hier zunächst entstehende krystallinische Jodmethyladditionsproduct giebt beim Behandeln mit Silberoxyd und Wasser das Methylchinaldon (Conrad und Limpach[2]). Wird weiter auch erhalten beim Behandeln einer Lösung des γ-Oxychinaldinchlor- bez. Jodmethylats mit der berechneten Menge doppeltkohlensauren Natriums (Conrad und Eckhardt[3]); sowie beim Erhitzen des scharf getrockneten Natriumoxychinaldins mit einer Lösung von Chlormethyl in Benzol auf 130 bis 140° (Homolka[4]).

Weisse nadelförmige Krystalle. Schmelzpunkt 175°. In Wasser und Alkohol leicht löslich. In Aether schwer löslich (daher durch Behandeln mit Aether von dem darin leicht löslichen isomeren Methoxychinaldin zu befreien). Besitzt nicht kühlenden, sondern rein bitteren Geschmack. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv rothgelb gefärbt.

$[C_9H_5O(CH_3)(NCH_3).HCl]_2PtCl_4$. Blassgelbe Krystalle. Schmelzpunkt 240°. — Quecksilberdoppelsalz: Schmelzpunkt 187°.

Chinaldyläthylcarbonat, $C_9H_5N(CH_3)O.(COOC_2H_5)$. Entsteht bei der Einwirkung von Chlorameisensäureäthylester, $Cl.COOC_2H_5$, auf die in Benzol suspendirte, scharf getrocknete Natriumverbindung des γ-Oxychinaldins (Conrad und Limpach[5]).

Weisse glänzende Prismen. Schmelzpunkt 48°. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser, leichter noch durch verdünnte Säuren oder Alkalien in Oxychinaldin, Kohlensäure und Alkohol.

$[C_9H_5(CH_3)(OCOOC_2H_5)N.HCl]_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber krystallinischer Niederschlag. Schmilzt (krystallwasserhaltig) bei 100°, wasserfrei bei 130°.

Chinaldylbenzoat, $C_9H_5N(CH_3)(OCOC_6H_5)$. Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf das mit Benzol oder Aether übergossene Natriumoxychinaldin erhalten (Conrad und Limpach[6]).

Prismen. Schmelzpunkt 129°. Wird leicht beim Erhitzen mit Wasser, Säuren oder Alkalien in Oxychinaldin und Benzoësäure zerlegt.

Platinchloriddoppelsalz: Schmelzpunkt 180 bis 190°.

Py-γ-Oxychinaldinsulfosäure, $C_9H_4N(CH_3)(OH)(SO_2OH) + 2H_2O$. Durch Sulfurirung des γ-Oxychinaldins mit rauchender Schwefelsäure bei 110 bis 115° erhalten (Conrad und Limpach[7]).

Glänzende lange Prismen. Schmelzpunkt 283°. In Wasser schwer löslich.

$(C_{10}H_8NOSO_3)_2.Ba + 4H_2O$. Grosse glänzende Prismen.

Py-β-Mononitro-γ-Oxychinaldin, $C_9H_4N(CH_3)(OH)NO_2$. Entsteht beim Kochen des Oxychinaldins mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,4 (Conrad und Limpach[8]).

---

[1]) B. (1887) 20, 956 u. B. (1889) 22, 75. — [2]) B. (1887) 20, 957. — [3]) B. (1889) 22, 75. — [4]) Ibid. — [5]) B. (1888) 21, 1969. — [6]) Ibid. 1970. — [7]) B. (1888) 21, 1977. — [8]) B. (1887) 20, 950.

Feine gelbe Nädelchen. Schmilzt noch nicht bei 270°. Leicht löslich in concentrirten Mineralsäuren. Wird durch Zinn in salzsaurer Lösung zu Amidooxychinaldin (s. d.) reducirt.

Den Beweis, dass die Nitrogruppe in dem Mononitro-γ-Oxychinaldin in der Py-β-Stellung sich befindet, siehe beim Py-β-Amido-γ-Oxychinaldin.

Py-β-Amido-γ-Oxychinaldin, $C_9H_4N(CH_3)(OH)NH_2$. Durch Behandeln der concentrirten salzsauren Lösung des Nitro-γ-Oxychinaldins mit Zinn, und Abscheidung der freien Base aus der mit Schwefelwasserstoff entzinnten Lösung des salzsauren Salzes mittelst Soda erhalten (Conrad und Limpach[1]). Entsteht ferner auch bei der Reduction des Sulfophenylazo-γ-Oxychinaldins, $C_6H_4(SO_3H).N_2.C_{10}H_8NO$, mit Zinnchlorür (Conrad und Limpach[2]).

Weisse prismatische Krystalle. Bei 255° sich zersetzend, ohne zu schmelzen (Conrad und Limpach[2]). In siedendem Wasser und in Alkohol leicht löslich; die verdünnte wässerige Lösung zeigt starke bläuliche Fluorescenz.

Die Entstehung des Amido-γ-Oxychinaldins aus dem Sulfophenylazo-γ-Oxychinaldin lässt nach Conrad und Limpach (a. a. O.) darauf schliessen, dass die Amidogruppe sich im Pyridinkern, in der β-Stellung, befindet. Denn bekanntlich tritt bei der Einwirkung von Diazoverbindungen auf Phenole die Diazogruppe in erster Linie in die Parastellung zur Hydroxylgruppe; falls die Parastellung aber nicht besetzt werden kann, in die Orthostellung. Demnach müsste bei der Bildung des Sulfophenylazo-γ-Oxychinaldins (s. d.) durch Einwirkung von Diazobenzolsulfosäure auf das Oxychinaldin die Diazogruppe, da hier die Parastellung zur Hydroxylgruppe nicht besetzt werden konnte, wenn sie überhaupt in den Pyridinkern eingriff, in die Orthostellung zur Hydroxylgruppe, d. h. an das β-Kohlenstoffatom treten. Hiermit steht ferner auch im Einklange, dass das Amido-γ-Oxychinaldin beim Behandeln mit salpetriger Säure wie die Orthoamidophenole in das Anhydrid einer Diazoverbindung, das Diazooxychinaldinanhydrid (s. d.), übergeführt werden kann; und endlich findet die Annahme, dass die Amidogruppe im Pyridinkern sich befindet, dadurch eine Bestätigung, dass das Amidooxychinaldin durch Chromsäure in schwefelsaurer Lösung zu Acetylanthranilsäure, $C_6H_4(COOH).NH.COCH_3$, oxydirt wird (Conrad und Eckhardt[3]). Wenn die Amidogruppe aber im Pyridinkern sich befindet, so kann sie nur die β-Stellung einnehmen.

Hieraus folgt dann aber weiter, dass auch die Nitrogruppe in dem Nitrooxychinaldin (aus welchem das Py-β-Amido-γ-Oxychinaldin durch Reduction erhalten wird) in der Py-β-Stellung sich befindet.

Diazooxychinaldinanhydrid, $C_9H_4N(CH_3)<^{N_2}_{O}>$. Wird erhalten bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf eine Lösung von

[1]) B. (1887) 20, 950. — [2]) B. (1888) 21. 1970 f. — [3]) Ibid. 1979.

Amidooxychinaldin, $C_9H_4N(CH_3)(OH)(NH_2)$, in verdünnter Schwefelsäure. Durch Neutralisiren der sauren Lösung mit Natriumbicarbonat und Ausschütteln mit Aether lässt sich die Diazoverbindung isoliren (Conrad und Epstein[1]).

Glänzende gelbe Nadeln; bei 129 bis 131° unter plötzlicher Zersetzung und Gasentwickelung schmelzend. Wird durch Zinn in concentrirter salzsaurer Lösung wieder in Amidooxychinaldin übergeführt.

Diazooxychinaldinchlorid, $C_9H_4N(CH_3)<\begin{smallmatrix}N_2Cl\\OH\end{smallmatrix}$. Auf Zusatz von alkoholischer Salzsäure zu der ätherischen Lösung des Diazooxychinolinanhydrids sich ausscheidend (Conrad und Epstein[1]).

Röthlich gefärbter, krystallinischer Niederschlag.

Oxychinaldinazobenzolsulfosäure, $(SO_3H)C_6H_4.N:N.C_9H_4N(CH_3)(OH)$ (Sulfophenylazo-γ-Oxychinaldin). Entsteht beim Vermischen einer alkalischen Lösung des Py-γ-Oxychinaldins mit einer Lösung von diazobenzolsulfosaurem Natrium. Aus der erhaltenen gelbrothen Lösung wird durch Kochsalz das Natriumsalz der neuen Säure gefällt (Conrad und Limpach[2]).

Das Natriumsalz krystallisirt aus Wasser in schönen orangerothen Nadeln; wird durch Zinnchlorür in salzsaurer Lösung in Sulfanilsäure und salzsaures Amido-γ-Oxychinaldin gespalten.

Bezüglich der Constitution der Oxychinaldinazobenzolsulfosäure siehe beim Py-β-Amido-γ-Oxychinaldin.

Py-α-Oxylepidin, $C_9H_5N(CH_3)(OH)$. Während bei der Vereinigung des Anilins (seiner Homologen und seiner Substitutionsproducte) mit Acetessigester in der Kälte oder bei gelindem Erwärmen β-Phenylamidocrotonsäureester oder Derivate desselben gebildet werden, die bei schnellem Erhitzen auf höhere Temperatur in Py-γ-Oxychinaldin oder Derivate desselben übergeführt werden, entstehen beim Erhitzen des Anilins oder seiner Homologen mit Acetessigester auf 110° Acetessigsäureanilid, $CH_3COCH_2.CONHC_6H_5$, bez. Acetessigsäuretoluid, $CH_3COCH_2.CONHC_6H_4CH_3$ u. s. w.; und diese Verbindungen wandeln sich bei der Einwirkung wasserentziehender Mittel in das dem γ-Oxychinaldin isomere Py-α-Oxylepidin, bez. in Derivate desselben um:

$$C_6H_4<\begin{matrix}H & CO.CH_3 \\ & CH_2 \\ & CO \\ \overset{H}{N} & \end{matrix} = C_6H_4<\begin{matrix}C-CH_3 \\ CH \\ C(OH) \\ N\end{matrix} + H_2O$$

(Knorr[3]).

---

[1]) B. (1888) 21, 1978. — [2]) Ibid. 1970. — [3]) B. (1883) 16, 2594; (1884) 17, 541; A. 236, 69; A. 245, 357. D. R.-P. Kl. 22, Nr. 26428 vom 22. Juli 1883; D. R.-P. Kl. 22, Nr. 32281 vom 13. December 1884.

Eigenschaften des Py-α-Oxylepidins. **Farblose Nadeln.** Schmelzpunkt 222°. Siedet oberhalb 360° unter theilweiser Verkohlung; im Vacuum (bei 17 mm Druck), bei ungefähr 270° ohne Zersetzung siedend. Besitzt schwach basischen und schwach sauren Charakter.

Bildet, mit Zinkstaub destillirt, Lepidin (s. S. 256). Wird durch Chlorphosphor in α-Chlorlepidin, $C_9H_5N(CH_3)Cl$, umgewandelt (s. S. 274). Giebt bei der Einwirkung von Bromwasser Bromoxylepidin (s. d.). Giebt beim Erhitzen mit Natriummethylat und Jodmethyl neben einander Py-α-Methoxylepidin, $C_9H_5N(CH_3)(OCH_3)$, und das isomere N-Methyl-Py-γ-Methylpseudocarbostyril, $C_9H_5O(NCH_3).CH_3$ (s. u.).

Salzsaures Salz: Feine Nadeln. Schmelzpunkt 185 bis 190°. Zerfällt leicht schon beim Erhitzen auf 110 bis 120°, oder bei der Einwirkung von Wasser, in Salzsäure und α-Oxylepidin. — $[C_9H_5(CH_3)(OH)N.HCl]_2PtCl_4 + H_2O$. Hellgelbe verfilzte Nädelchen. Bei 215° sich zersetzend. — Sulfat: Nadeln. — Nitrat: Prismen. — Jodwasserstoffsaures Salz: Nadeln. — Pikrat: Nadeln. Schmelzpunkt 165 bis 167°. — Natriumsalz: Flimmernde Kryställchen. — $(C_{10}H_8NO)_2Ba + H_2O$. Feine Nadeln.

Py-α-Methoxylepidin, $C_9H_5N(CH_3)(OCH_3)$. Entsteht beim Erhitzen des Py-α-Chlorlepidins mit Kaliummethylat (Knorr[1]). Entsteht auch beim Erhitzen des α-Oxylepidins mit Natriummethylat und Jodmethyl neben dem Methyllepidon (s. u.) (Knorr[1]).

Oel. Siedepunkt 275 bis 276°. Stark basisch. Wird beim Erhitzen mit Salzsäure in α-Oxylepidin und Chlormethyl zerlegt. Wandelt sich beim Erhitzen auf 280 bis 290° vollständig in das isomere Methyllepidon um (s. u.).

Py-α-Aethoxylepidin, $C_9H_5N(CH_3)(OC_2H_5)$. Durch Erhitzen des α-Chlorlepidins mit Natrium- oder Kaliumäthylalkoholat auf 100° erhalten (Knorr[2]).

Feine Nädelchen. Schmelzpunkt 51°. Sublimirbar. Siedepunkt 250° bei 342 mm Druck. Angenehm süsslich riechend. Basisch.

$[C_9H_5(CH_3)(OC_2H_5)N.HCl]_2PtCl_4$. Kugelig gruppirte Nädelchen.

Isomer dem Py-α-Methoxylepidin ist das:

Methyllepidon, $C_9H_5O(NCH_3)CH_3$ (N-Methyl-Py-γ-Methylpseudocarbostyril). Entsteht beim Erhitzen des Py-α-Oxylepidins mit Natriummethylat und Jodmethyl, neben dem isomeren Py-α-Methoxylepidin, $C_9H_5N(OCH_3)CH_3$, welches letztere durch Destillation mit Wasserdampf entfernt wird. Bildet sich ferner durch moleculare Umlagerung beim Erhitzen des Py-α-Methoxylepidins, $C_9H_5N(OCH_3)CH_3$, für sich auf 280 bis 290°. Entsteht endlich durch Condensation von Monomethylanilin, $C_6H_5NHCH_3$, mit Acetessigester (Knorr[3]).

Feine Nadeln. Schmelzpunkt 130 bis 132°. Unzersetzt sublimirbar. Siedepunkt 290° bei 250 mm Druck. Stark basisch. Die Salze werden

[1]) A. 236, 100. — [2]) Ibid. 102. — [3]) Ibid. 104 ff.

durch Wasser nicht zerlegt. Bleibt beim Erhitzen mit Salzsäure auch auf höhere Temperatur vollständig unverändert. Giebt bei der Einwirkung von Brom ein Brommethyllepidon (s. d.).

$[C_9H_6O(CH_3)NCH_3 . HCl]_2 . PtCl_4 + 3 H_2O$. Moosartig verfilzte, gebogene Krystallfäden.

Brommethyllepidon, $C_9H_4BrO(NCH_3)CH_3$. Durch Einwirkung von Brom auf Methyllepidon, $C_9H_5O(NCH_3)CH_3$, entstehend (Knorr[1]).

Feine Nadeln. Schmelzpunkt 172°. Basisch.

Oxyderivate der höheren Homologen des Chinolins.

B-1-Methyl-Py-γ-Oxychinaldin, $(CH_3)_2C_9H_4N(OH) + H_2O$. Durch Condensation von Orthotoluidin mit Acetessigsäureäthylester erhalten (Conrad und Limpach[2]).

Schöne Blättchen oder Tafeln. Schmilzt wasserfrei bei 260 bis 261°. Theilweise sublimirbar. In kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leichter löslich. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine rothbraune Färbung.

$[(CH_3)_2C_9H_4(OH)N . HCl]_2PtCl_4$. Hellgelbe verfilzte Nädelchen.

B-3-Methyl-Py-γ-Oxychinaldin, $(CH_3)_2C_9H_4N(OH) + H_2O$. Aus Paratoluidin und Acetessigester erhalten (Conrad und Limpach[3]).

Nadelförmige Krystalle. Schmelzpunkt (wasserfrei) 274 bis 275°. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid braunroth gefärbt.

$(CH_3)_2C_9H_4(OH)N . HCl$. Nädelchen. — $[(CH_3)_2C_9H_4(OH)N . HCl]_2PtCl_4$. Orangegelbe Prismen. Schmelzpunkt 228°.

B-1-Methyl-Py-γ-Methylcarbostyril, $(CH_3)_2C_9H_4N(OH)$. Entsteht bei der Condensation des Acetessigorthotoluids, $CH_3COCH_2CONHC_6H_4CH_3$ (aus Acetessigester und Orthotoluidin), mittelst concentrirter Schwefelsäure (Knorr[4]).

Zarte Nadeln. Schmelzpunkt 185°. Zeigt nur noch schwach basische und schwach saure Eigenschaften. Wird durch Erhitzen mit Zinkstaub zu B-1-Methyl-Py-γ-Methylchinolin, $(CH_3)_2C_9H_5N$, reducirt (s. S. 261).

Salzsaures Salz: Nadeln. Wird durch Wasser dissociirt. — Nitrat: Haarfeine Nadeln. — $(C_{11}H_{11}ON . HCl)_2PtCl_4 + 2 H_2O$. Zersetzt sich bei 220°.

B-2-Methyl-Py-γ-Methylcarbostyril, $(CH_3)_2C_9H_4N(OH)$. Durch Condensation von Acetessigester und Metatoluidin erhalten (Knorr und Ach[5]).

---

[1]) A. **236**, 110. — [2]) B. (1888) **21**, 523. — [3]) Ibid. 525. — [4]) B. (1884) **17**, 542; A. **245**, 368 u. B. (1888) **21**, R. 629. — [5]) A. **245**, 370 u. B. (1888) **21**, R. 629.

Schmelzpunkt 220°. Giebt mit Säuren wie mit Basen wenig beständige Salze. Wird beim Erhitzen mit Zinkstaub zu B-2-Methyl-Py-γ-Methylchinolin, $(CH_3)_2C_9H_5N$, reducirt (s. S. 261).

Salzsaures Salz: Nadeln. — Nitrat: Nadeln. — Platinchloriddoppelsalz: Gelbe Nadeln. Bei 233 bis 234° sich zersetzend.

B-3-Methyl-Py-γ-Methylcarbostyril, $(CH_3)_2C_9H_4N.OH$. Entsteht durch Condensation des Acetessigparatoluids, $CH_3COCH_2CONHC_6H_4CH_3$ (aus Acetessigester und Paratoluidin), mittelst concentrirter Schwefelsäure (Knorr[1]).

Platte, atlasglänzende Prismen. Schmelzpunkt 249 bis 250°. Nur noch schwach sauer und schwach basisch. Wird beim Erhitzen mit Zinkstaub in B-3-Methyl-Py-γ-Methylchinolin, $(CH_3)_2C_9H_5N$, umgewandelt (s. S. 261).

Salzsaures Salz: Haarfeine Nadeln. Wird durch Wasser dissociirt. — Sulfat: Kurze Prismen. — Nitrat: Haarfeine Nadeln.

Py-α-γ-Dimethyloxychinolin, $(CH_3)_2C_9H_4N(OH)$. Entsteht beim Schmelzen der α-γ-Dimethylsulfosäure, $(CH_3)_2C_9H_4N.SO_2OH$ (s. S. 289), mit Aetznatron (Beyer[2]).

Nadeln. Schmelzpunkt 44°. Zeigt einen theils phenol-, theils chinolinähnlichen Geruch.

$[(CH_3)_2C_9H_4(OH)N.HCl]_2PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Nädelchen.

Py-β-γ-Dimethylcarbostyril, $(CH_3)_2C_9H_4N.OH$. Durch Condensation des Methylacetessiganilids, $CH_3.CO.CH(CH_3).CO.NHC_6H_5$ (aus Methylacetessigester und Anilin), mittelst concentrirter Schwefelsäure in der Kälte erhalten (Knorr[3]). Entsteht ferner beim Erhitzen des Py-β-γ-Dimethyl-α-Chlorchinolins, $(CH_3)_2C_9H_4NCl$, mit Wasser auf 200° (Knorr[4]).

Schmelzpunkt 262°. Nur noch schwach basisch und sauer. Die Salze mit Mineralsäuren zerfallen leicht; nur schwer löslich in heisser Natronlauge. Giebt mit Chlorphosphor erhitzt Py-α-Chlor-β-γ-Dimethylchinolin, $(CH_3)_2C_9H_4NCl$ (s. S. 275); wird beim Erhitzen mit Zinkstaub zu Py-β-γ-Dimethylchinolin, $(CH_3)_2C_9H_5N$ (s. S. 262), reducirt, und durch Natrium in alkoholischer Lösung in Dimethyltetrahydrochinolin umgewandelt. Wird durch kaltes Bromwasser nicht verändert.

Salzsaures Salz: Lange seideglänzende Nadeln, leicht zerfallend.

Py-β-γ-Dimethylcarbostyrilsulfosäure. Durch Sulfurirung des Py-β-γ-Dimethylcarbostyrils mit concentrirter Schwefelsäure bei 200° erhalten (Knorr a. a. O.).

$(C_{11}H_{10}NOSO_3)_2Ba$. Krystallinisch.

---

[1]) B. (1884) 17, 542; A. 245, 365 u. B. (1888) 21, R. 629. — [2]) J. pr. Ch. 33, 409. — [3]) A. 245, 358 f. u. B. (1888) 21, R. 628. — [4]) A. 245, 361.

Py-β-Aethylcarbostyril, $C_2H_5C_9H_5N(OH)$(?). Entsteht neben Chloräthylchinolin bei der Einwirkung von Chlorphosphor auf Aethylhydrocarbostyril, und bleibt nach dem Abdestilliren des Chloräthylchinolins zurück (Baeyer und Jackson[1]).

Krystalle. Schmelzpunkt 168°.

B-1-3-Dimethyl-Py-γ-Oxychinaldin, $(CH_3)_3C_9H_3N(OH) + H_2O$. Aus Metaxylidin, $C_6H_3(CH_3)_2NH_2$ ($CH_3 : CH_3 : NH_2 = 1:3:4$), durch Condensation mit Acetessigester gewonnen (Conrad und Limpach[2]).

Weisse nadelförmige Krystalle. Schmelzpunkt 263 bis 264°.

Platinchloriddoppelsalz: Blassgelbe Nädelchen. Schmelzpunkt 282°.

B-3-Normalpropylcarbostyril. Durch mehrstündiges Erhitzen der salzsauren Lösung der Para(-normal-)propylorthoamidozimmtsäure, $CH_3CH_2CH_2 . C_6H_3(NH_2)CH:CH.COOH$, entsteht ein in Basen und Säuren unlösliches, nicht weiter untersuchtes Condensationsproduct, das aus Essigsäure in feinen weissen Nadeln krystallisirt, bei 161 bis 162° schmilzt und wahrscheinlich das Normalpropylcarbostyril ist (Widman[3]).

B-2-Isopropyl-Py-α-Oxychinolin, $(CH_3)_2CH.C_9H_5N(OH)$ (Cumostyril). Entsteht durch Condensation der Orthoamidocumenylacrylsäure, $(CH_3)_2CH.C_6H_3(NH_2).CH:CH.COOH$, bei mehrstündigem Erhitzen der salzsauren Lösung dieser Säure analog der Bildung des Carbostyrils aus Orthoamidozimmtsäure (O. Widman[4]).

Lange glänzende Nadeln. Schmelzpunkt 168 bis 169°. In siedendem Alkohol sehr leicht löslich, schwer löslich in siedendem Wasser, unlöslich selbst in siedender Salzsäure. Wird dagegen beim Erwärmen von Alkalien gelöst. Giebt beim Behandeln mit Chlorphosphor α-Chlorcumochinolin, $C_3H_7 . C_9H_5NCl$ (s. S. 275).

B-1-3-4-Trimethyl-Py-γ-Oxychinaldin, $(CH_3)_4 . C_9H_2N(OH)$. Durch Condensation von Pseudocumidin, $C_6H_2(CH_3)_3NH_2$, mit Acetessigester erhalten (Conrad und Limpach[5]).

Glänzende Prismen. Bei 285° unter theilweiser Zersetzung und ohne zu schmelzen sublimirend. Giebt beim Behandeln mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 neben anderen nicht weiter untersuchten Verbindungen eine Nitrodimethyloxychinaldincarbonsäure, $(CH_3)_3C_9HN(OH)(NO_2)(COOH)$ (wahrscheinlich enthält diese Säure die Nitrogruppe in der Py-β-Stellung).

$[(CH_3)_4C_9H_2(OH)N.HCl]_2 . PtCl_4$. Gelbe glänzende Prismen. Ueber 275° ohne zu schmelzen sich zersetzend.

---

[1]) B. (1880) 13, 121. — [2]) B. (1888) 21, 526. — [3]) B. (1886) 19, 277. — [4]) Ibid. 264. — [5]) B. (1888) 21, 529.

Dioxyderivate der höheren homologen Chinolinbasen.

B-1-Methoxy-Py-γ-Oxychinaldin, $CH_3.C_9H_4N(OCH_3)(OH) + H_2O$. Entsteht durch Condensation von o-Anisidin, $C_6H_4(OCH_3)NH_2$, mit Acetessigester (Conrad und Limpach[1]).

Seideglänzende, lange, verfilzte Nadeln. Schmelzpunkt (wasserfrei) 229°.

$[CH_3C_9H_4(OCH_3)(OH)N.HCl]_2.PtCl_4$. Glänzende röthlichgelbe Tafeln. Schmelzpunkt 239° (unter Zersetzung).

B-3-Methoxy-Py-γ-Oxychinaldin, $CH_3.C_9H_4N(OCH_3)(OH)$. Durch Condensation von p-Anisidin, $C_6H_4(OCH_3)(NH_2)$, mit Acetessigester erhalten (Conrad und Limpach[2]).

Krystallinisch. Schmelzpunkt 290° (unter geringer Zersetzung). Auch in siedendem Wasser nur wenig löslich. Giebt beim Behandeln mit Chlorphosphor B-3-Methoxy-Py-γ-Chlorchinaldin, $CH_3.C_9H_4N(OCH_3)Cl$ (s. d.).

$CH_3.C_9H_4(OCH_3)(OH)N.HCl$. Lange Nadeln. — $[CH_3.C_9H_4(OCH_3)(OH)N.HCl]_2PtCl_4$. Orangegelbe, lange, glänzende Prismen. — $[CH_3.C_9H_4(OCH_3)(OH)N]_2H_2SO_4$. Weisse nadelförmige Krystalle.

Jodmethylat. Entsteht beim Erhitzen der Natriumverbindung des p-Methoxy-γ-Oxychinaldins mit Jodmethyl in Benzollösung. Giebt beim Behandeln mit Silberoxyd B-3-Methoxymethylchinaldon (s. d.); mit Chlorsilber:

B-3-Methoxy-Py-γ-Oxychinaldinchlormethylat, $CH_3.C_9H_4(OCH_3)(OH)N.CH_3Cl$. Dasselbe entsteht auch bei der Einwirkung von Salzsäure in wässeriger Lösung auf das B-3-Methoxymethylchinaldon (s. d.) (Conrad und Limpach[3]).

Lange, glänzende, weisse Nadeln. Schmelzpunkt 251°.

$(C_{12}H_{14}O_2NCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$. Gelbe Nadeln.

B-3-Methoxy-Py-γ-Methoxychinaldin, $CH_3.C_9H_4N(OCH_3)_2$. Entsteht bei der Einwirkung von Natriummethylat auf das B-3-Methoxy-Py-γ-Chlorchinaldin, $CH_3C_9H_4N(OCH_3)Cl$ (s. d.) (Conrad und Limpach[4]).

Nadeln oder Prismen. Schmelzpunkt 94°.

Isomer dem B-3-Methoxy-Py-γ-Oxychinaldin ist das:

B-3-Methoxymethylchinaldon, $CH_3C_9H_4(OCH_3)O(NCH_3)$. Entsteht bei der Einwirkung von frisch gefälltem Silberoxyd oder von

---

[1]) B. (1888) 21, 1654. — [2]) Ibid. 1650. — [3]) Ibid. 1653. — [4]) Ibid. 1652.

Natriumbicarbonat auf das B-3-Methoxy-Py-γ-Oxychinaldinjodmethylat, $CH_3 . C_9H_4(OCH_3)(OH)N . CH_3J$ (Conrad und Limpach[1]).

Weisse atlasglänzende Nädelchen. Schmelzpunkt 149°.

Py-β-Aethyl-γ-Oxycarbostyril, $C_9H_4N(C_2H_5)(OH)_2$. Wird erhalten beim Erhitzen des Py-α-Chlor-β-Aethyl-γ-Oxychinolins, $C_9H_4N(C_2H_5)(OH)Cl$ (s. S. 352), mit verdünnter Salzsäure auf 165° (Rügheimer und Schramm[2]).

Stark glänzende Säulen oder nadelförmige Krystalle.

Py-β-Aethyl-γ-Oxyorthotolucarbostyril, $CH_3 . C_9H_3N(C_2H_5)(OH)_2$. Durch Erhitzen des Py-$\alpha$-Chlor-$\beta$-Aethyl-$\gamma$-Oxyorthotoluchinolins, $CH_3 . C_9H_3N(C_2H_5)(OH)Cl$ (s. S. 352), mit verdünnter Salzsäure auf 165° erhalten (Rügheimer und Schramm[3]).

Farblose Nadeln. Schmelzpunkt 217,5 bis 220°.

Halogenderivate der homologen Oxychinolinbasen.

Dieselben entstehen:

1) Durch Einwirkung von Chlorphosphor auf die homologen Dioxychinoline (bez. deren Alkyläther) und

2) synthetisch nach der Methode von Rügheimer, durch Einwirkung von Chlorphosphor auf die malonsauren Salze der Toluidine, bez. auf alkyl-(äthyl-)malonsaures Anilin. Dabei entstehen entweder zunächst im Pyridinkern dreifach gechlorte Alkylchinoline (vgl. S. 238), $C_xH_y . C_9H_3NCl_3$, die beim Erhitzen mit verdünnten Säuren oder mit Natriumalkoholat ein Chloratom gegen die Hydroxyl- bez. Aethoxylgruppe austauschen; oder es bilden sich direct im Pyridinkern halogensubstituirte Oxyalkylchinoline, z. B. aus dem sauren malonsauren Orthotoluidin bez. der Malonorthotoluidsäure das Py-α-β-Dichlor-Py-γ-Oxyorthotoluchinolin:

```
              COOH                       C(OH)
               \                         /  \
          H     \CH2                    /    \CCl
CH3C6H3<         |        giebt  CH3C6H3<      ||
          \      /CO                    \     /CCl
           \    /                        \   /
            NH                             N
```

3) Ein gebromtes Oxychinaldin kann durch directe Einwirkung von Brom auf Py-γ-Oxychinaldin erhalten werden; und ebenso bildet sich ein gebromtes Oxylepidin bei der Einwirkung von Brom auf Cinchonin oder Cinchen (s. u.).

---

[1]) B. (1888) 21, 1652. — [2]) Ibid. 301. — [3]) B. (1887) 20, 1238 u. (1888) 21, 302.

4) Endlich entsteht ein im Pyridinkern gebromtes Oxylepidin nach der Knorr'schen Methode durch Condensation des Bromacetessiganilids, $CH_3.CO.CHBr.CO.NHC_6H_5$.

B-3-Methoxy-Py-γ-Chlorchinaldin, $CH_3.C_9H_4N(OCH_3)Cl$. Wird erhalten bei der Einwirkung von Chlorphosphor auf B-3-Methoxy-Py-γ-Oxychinaldin, $CH_3.C_9H_4N(OCH_3)(OH)$ (s. S. 348) (Conrad und Limpach[1]).

Weisse seideglänzende Prismen. Schmelzpunkt 100°. Siedepunkt 295 bis 302°. Giebt beim Erhitzen mit Natriummethylat B-3-Methoxy-Py-γ-Methoxychinaldin, $CH_3C_9H_4N(OCH_3)_2$ (s. S. 348).

Py-α-β-Dichlor-Py-γ-Oxyorthotoluchinolin, $CH_3C_9H_3NCl_2(OH)$. Entsteht bei der Einwirkung von Chlorphosphor auf saures malonsaures Orthotoluidin, $COOH.CH_2COONH_3C_6H_4CH_3$, neben kleinen Mengen von Trichlororthotoluchinolin, $CH_3.C_9H_3NCl_3$ (s. S. 272). Die Trennung beider entstandenen Verbindungen, sowie des gleichfalls nebenher gebildeten Dichloracetorthotoluids, $CH_3C_6H_4NHCOCHCl_2$, geschieht durch Auskochen des erhaltenen Rohproductes mit salzsäurehaltigem Wasser, wobei nur das Dichloroxyorthotoluchinolin ungelöst zurückbleibt. Dasselbe wird durch Auflösen in Sodalösung, Ausfällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt (Rügheimer und R. Hoffmann[2]).

Nadeln. Schmelzpunkt 245°. In Wasser kaum löslich. Löslich in Säuren. Löst sich in Alkalicarbonatlösungen beim Erwärmen unter Kohlensäureentwickelung auf. Giebt beim Erhitzen mit Chlorphosphor Py-α-β-γ-Trichlororthotoluchinolin, $CH_3.C_9H_3NCl_3$ (s. S. 272). Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 160° wird ein Py-β-Chlor-γ-Oxyorthotolucarbostyril, $CH_3.C_9H_3N.Cl(OH)_2$ (s. S. 351), gebildet. Hieraus ergiebt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass die Hydroxylgruppe in diesem Dichloroxytoluchinolin sich nicht in der Py-α-Stellung befindet, da diese Stellung von dem so leicht ersetzbaren Chloratom eingenommen sein wird. Weil aber, wie sich aus der synthetischen Bildungsweise ergiebt, die Hydroxylgruppe nur in der Py-α- oder in der Py-γ-Stellung sich befinden kann (vgl. S. 238), so folgt hieraus, dass die Hydroxylgruppe die γ-Stellung einnimmt. Hiermit steht auch im Einklange, dass das Py-α-β-γ-Trichlororthotoluchinolin beim Erhitzen mit verdünnten Säuren ein dem vorstehend beschriebenen isomeres Dichloroxyorthotoluchinolin (Schmelzpunkt 287 bis 288°, s. u.) bildet, in welchem die Hydroxylgruppe in der Orthostellung angenommen werden muss (Rügheimer und R. Hoffmann).

Py-β-γ-Dichlororthotolucarbostyril, $CH_3.C_9H_3NCl_2(OH)$. Wird beim Erhitzen des Py-α-β-γ-Trichlororthotoluchinolins, CH_3.

[1]) B. (1888) 21, 1651. — [2]) B. (1885) 18, 2985.

$_9H_3NCl_3$, mit verdünnter Salzsäure auf 180⁰ erhalten (Rügheimer nd R. Hoffmann[1]).

Kleine Nadeln. Schmelzpunkt 287 bis 288⁰. Sublimirbar. Unislich in Wasser. Löslich in Alkalien. Löst sich beim Kochen mit lkalicarbonaten in kleiner Menge auf, wird beim Erkalten aber wieder usgeschieden (Unterschied von dem isomeren Py-α-β-Dichlor-Py-γ-Oxyrthotoluchinolin). Da bei der Ersetzung eines im Pyridinringe befindchen Chloratoms durch die Hydroxylgruppe immer das in der α-Stelmg befindliche Halogenatom zuerst herausgenommen wird, so folgt us der Bildungsweise dieser Verbindung für die Hydroxylgruppe die y-α-Stellung (vgl. beim Py-α-β-Dichlor-Py-γ-Oxyorthotoluchinolin).

Py-γ-Oxy-β-Chlororthotolucarbostyril, $CH_3C_9H_3NCl(OH)_2$. ntsteht beim Erhitzen des Py-α-β-γ-Trichlororthotoluchinolins, CH_3 $C_9H_3NCl_3$, mit verdünnter Salzsäure auf 160⁰ (Rügheimer und . Hoffmann[2]).

Grosse Krystallblätter oder tafelförmige Krystalle. Schmelzpunkt 76 bis 277⁰. Unlöslich in Wasser. Leicht löslich in concentrirten äuren, krystallisirt aber aus heisser verdünnter Salzsäure beim Erkalten nverändert in Nadeln aus. Auch in Alkalien und Alkalicarbonaten icht löslich.

Py-β-γ-Dichlorparatolucarbostyril, $CH_3.C_9H_3NCl_2(OH)$. ntsteht beim Erhitzen des Py-α-β-γ-Trichlortoluchinolins, $CH_3.C_9H_3NCl_3$ .S. 273), mit verdünnter Salzsäure auf 180⁰ (Rügheimer und R. Hoffann[3]).

Feine Nädelchen. Schmelzpunkt 290 bis 292⁰. Unlöslich in Wasser. chwach basisch und schwach sauer. Die Salze mit Säuren wie mit asen werden durch Wasser wieder zerlegt. Wird durch Chlorphosphor ieder in Trichlorparatoluchinolin zurückgeführt. Giebt in concentrirter chwefelsäure gelöst und mit Salpetrigsäuredämpfen behandelt:

Py-β-γ-Dichlordinitroparatolucarbostyril, $CH_3C_9HNCl_2$ $(OH)(NO_2)_2$ (Rügheimer und Hoffmann[4]).

Citronengelbe lange Nadeln (mit grünlichem Reflex). Schmelzunkt 186⁰.

Py-Monochlor-Py-Dioxäthylparatoluchinolin, $CH_3.$ $C_9H_3NCl(OC_2H_5)_2$. Bildet sich bei mehrstündigem Erhitzen des Trihlorparatoluchinolins, $CH_3.C_9H_3NCl_3$, mit Natriumalkoholat, zunächst uf 100⁰, dann auf 130⁰ (die Einwirkung beginnt schon bei gewöhncher Temperatur) (Rügheimer und R. Hoffmann[5]).

Lange farblose Nadeln oder grosse glänzende Prismen. Schmelzunkt 70,5 bis 71,5⁰.

Jedenfalls steht die eine Aethoxylgruppe in dieser Verbindung in

---

[1]) B. (1885) 18, 2985. — [2]) Ibid. 2986. — [3]) Ibid. 2981. — [4]) Ibid. 2982. — Ibid.

der Py-α-Stellung, da das in dieser Stellung befindliche Chloratom ja immer zuerst herausgenommen wird. Ob die zweite Aethoxylgruppe die β- oder die γ-Stellung einnimmt, muss dahingestellt bleiben.

Wird bei der Bildung dieser Verbindung nicht völlig wasserfreier Alkohol verwendet, so entsteht nebenher ein zweiter, bei 225 bis 230° schmelzender Körper, vielleicht ein Monochloroxyäthoxyparatoluchinolin, $CH_3 . C_9H_3NCl(OH)(OC_2H_5)$ (?), der auch beim Erhitzen des Py-β-γ-Dichlorparatolucarbostyrils, $CH_3 . C_9H_3NCl_2(OH)$, mit Natriumäthylat erhalten wird. Die Verbindung ist indessen nicht weiter untersucht (Rügheimer und Hoffmann[1]).

Py-α-Chlor-β-Aethyl-γ-Oxychinolin, $C_9H_4NCl(C_2H_5)(OH)$. Entsteht bei der Einwirkung von Chlorphosphor auf äthylmalonsaures Anilin, $(COOH).CHC_2H_5.COONH_3C_6H_5$ (Rügheimer und Schramm[2]). Wird von entstandenen Nebenproducten durch Behandeln des Rohproductes mit Sodalösung, worin es sich löst, getrennt und durch Salzsäure aus der Lösung wieder ausgeschieden.

Farblose Nadeln. Schmelzpunkt 248°. Schwach basisch und schwach sauer. Wird beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure in Py-β-Aethyl-γ-Oxycarbostyril, $C_9H_4N(C_2H_5)(OH)_2$ (s. S. 349), übergeführt.

Py-α-Chlor-β-Aethyl-γ-Oxyorthotoluchinolin, $CH_3 . C_9H_3N . Cl(C_2H_5)(OH)$. Durch Erhitzen des äthylmalonsauren Orthotoluidins, $COOH.CHC_2H_5.COONH_3C_6H_5$, mit Chlorphosphor erhalten (Rügheimer und Schramm[3]).

Lange seideglänzende Nadeln. Schmelzpunkt 225 bis 225,5°. In Alkalicarbonaten löslich. Wird beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure in Py-β-Aethyl-γ-Oxyorthotolucarbostyril, $CH_3 . C_9H_3N(C_2H_5)(OH)_2$ übergeführt (s. S. 349).

Tribrom-γ-Oxychinaldin, $C_9H_2Br_3N(CH_3)(OH)$. Entsteht bei mehrtägiger Einwirkung überschüssigen Bromwassers auf das Oxychinaldin (zuerst scheint ein Bromadditionsproduct, dann ein Dibromoxychinaldin zu entstehen) (Epstein, Conrad und Limpach[4]).

Weisser Körper. Schmelzpunkt 275°. Unlöslich in siedendem Alkohol, leicht löslich in Kalilauge.

Py-α-Oxy-β-Brom-γ-Methylchinolin, $C_9H_4N(OH)Br(CH_3)$ (Bromoxylepidin). Entsteht durch Condensation des Bromacetessiganilids, $CH_3.CO.CHBr.CO.NHC_6H_5$, mittelst concentrirter Schwefelsäure, und ferner bei der Einwirkung von Bromwasser auf γ-Oxylepidin [Knorr und Antrick[5]), Knorr[6])].

Seideglänzende verfilzte Nadeln. Schmelzpunkt 258°.

---

[1]) B. (1885) 18, 2982. — [2]) B. (1887) 20, 1236 u. (1888) 21, 300. — [3]) B. (1887) 20, 1237 u. (1888) 21, 301. — [4]) B. (1887) 20, 949. — [5]) B. (1884) 17, 2874. — [6]) A. 236, 79 u. 91; B. (1886) 19, R. 828.

Wahrscheinlich enthält dieses Bromoxylepidin das Bromatom in der -β-Stellung.

Tribromoxylepidin, $CH_3.C_9H_2NBr_3(OH)$. Bei der Oxydation d darauf folgenden Bromirung von Cinchonin, $C_{19}H_{22}N_2O$, oder Cinen, $C_{19}H_{20}N_2$, erhalten (Comstock und W. Königs[1]).

Krystalle. Bei 280° noch nicht geschmolzen. Sublimirbar. Giebt t Jodwasserstoffsäure reducirt Lepidin.

Thiochinoline.

Als Thiochinoline bezeichnet man die bei Ersetzung eines Wasserffatoms der Chinolinbasen durch die Sulfhydratgruppe, — SH, enthenden Verbindungen, $C_9H_6N.SH$, die den Mercaptanen sowohl hinhtlich ihrer Bildungsweisen, wie auch ihrer Eigenschaften entsprechen. e Thiochinoline entstehen bei der Einwirkung von Schwefelphosphor f Oxychinoline; doch sind bisher nur solche Verbindungen dargestellt rden, welche die Sulfhydratgruppe im Pyridinkern enthalten. Der sische Charakter der Chinolinbasen ist durch den Eintritt der Sulfdratgruppe noch so wenig abgeschwächt worden, dass die Thiochinoe sich mit Säuren zu Salzen, und diese sich mit Metallchloriden zu t krystallisirenden Doppelsalzen zu vereinigen vermögen. Die Merptannatur giebt sich andererseits aber dadurch zu erkennen, dass e Thiochinoline in Alkalien löslich sind, und Alkyläther, C_9H_6N C_xH_y, bei der Einwirkung von Jodalkyl auf die Natriumsalze, sowie ch beim Erhitzen für sich mit Jodalkyl bilden (im letzteren Falle entehen zunächst die jodwasserstoffsauren Salze). Bei der Einwirkung n Oxydationsmitteln werden die Thiochinoline in Disulfide übergeführt:

$$2C_9H_6NSH + O = C_9H_6NS.SNC_9H_6 + H_2O.$$

Beim directen Erhitzen einer Chinolinbase, des Chinaldins, mit hwefel erhielt W. v. Miller[2]) keine schwefelhaltige Verbindung, sonrn anscheinend ein Dichinaldyl (s. d.):

$$2C_{10}H_9N + S = C_{20}H_{16}N_2 + H_2S.$$

Py-α-Thiochinolin, $C_9H_6N.SH$. Durch Schmelzen des Carboyrils mit Phosphorpentasulfid bei 135 bis 145° erhalten. Die Schmelze ird nach dem Erkalten mit concentrirter Salzsäure ausgekocht, und von ngelöstem Schwefel abfiltrirt. Die Lösung scheidet nach dem Verinnen mit Wasser beim Erkalten das Thiochinolin aus (Roos[3]).

Gelbe Blättchen. Schmelzpunkt 174°. Besitzt basische und saure igenschaften. Schwer löslich in heissem Wasser. Die heisse wässerige, it wenig Alkohol oder Säure versetzte Lösung färbt Wolle, Seide und

---

[1]) B. (1884) 17, 1991. — [2]) B. (1888) 21, 1827. — [3]) Ibid. 619 f.

Baumwolle direct gelb, mit einem Stich ins Orange, seifen- und lichtbeständig. Doch steht das Thiochinolin als Farbstoff hinter dem Chinolingelb zurück, und hat keine praktische Anwendung gefunden (G. Schultz[1]).

Da das Thiochinolin sich weder mit Hydroxylamin noch mit Phenylhydrazin vereinigt, so kann in ihm das Schwefelatom nicht durch doppelte Bindung mit einem Kohlenstoffatom zu der Atomgruppe $=CS$ verkettet sein, sondern das Thiochinolin muss als ein Mercaptan, $C_9H_6N.SH$, aufgefasst werden. Diese Annahme wird dadurch bestätigt, dass das Thiochinolin die allgemeinen Reactionen der Mercaptane zeigt, und eine Reihe von Derivaten, entsprechend den Mercaptanabkömmlingen, bildet.

Py-α-Aethyl-Thiochinolin, $C_9H_6N.SC_2H_5$. Bildet sich beim Erhitzen des α-Thiochinolins mit Natriumalkoholat und Jodäthyl (Roos[2]).

Oel; nicht unzersetzt destillirbar.

$(C_9H_6N.SC_2H_5.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Octaëder. Schmelzpunkt 190° (wasserfrei).

$C_9H_6N.SC_2H_5.HJ$. Durch Erhitzen des α-Thiochinolins mit Jodäthyl in alkoholisch-ätherischer Lösung erhalten (Roos[2]).

Sehr leicht lösliche hellgelbe Krystalle. Schmelzpunkt 154°. Entwickelt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt starken Mercaptangeruch, wodurch bewiesen wird, dass die Aethylgruppe mit dem Schwefelatom verbunden ist.

Py-α-α-Chinolindisulfid, $C_9H_6N.SS.NC_9H_6$. Entsteht beim Behandeln des Py-α-Thiochinolins, $C_9H_6N.SH$, mit Wasserstoffsuperoxyd, in wässerig-alkoholischer Lösung (Roos[3]), sowie auch bei der Einwirkung anderer Oxydationsmittel, z. B. Kaliumpermanganat.

Hellglänzende weisse Blättchen. Schmelzpunkt 137°. Unlöslich in Alkalien; leicht löslich in Säuren.

Py-γ-Methyl-α-Thiochinolin, $CH_3.C_9H_5N.SH$ (α-Thiolepidin). Durch Zusammenschmelzen des Py-γ-Methyl-α-Oxychinolins, $CH_3.C_9H_5N.OH$, mit Phosphorpentasulfid erhalten (Roos[4]).

Braune Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt 253°. Nur unter Zersetzung sublimirbar. Besitzt basische, wie saure Eigenschaften. Zeigt auffallend bitteren Geschmack. Verbindet sich weder mit Hydroxylamin, noch mit Phenylhydrazin.

Py-γ-Methyl-α-Aethylthiochinolin, $CH_3.C_9H_5N.SC_2H_5$ (Aethyl-α-Thiolepidin). Entsteht beim Erhitzen des α-Thiolepidins mit Natriumalkoholat und Jodäthyl (Roos[5]).

Oel; nicht unzersetzt destillirbar.

$(CH_3.C_9H_5N.SC_2H_5.HCl)_2.PtCl_4 + 1/2\,H_2O$. Röthliche Prismen.

---

[1]) B. (1888) 21, 621. — [2]) Ibid. 623. — [3]) Ibid. 622. — [4]) Ibid. 625. — [5]) Ibid. 628.

$CH_3 . C_9H_5N . SC_2H_5 . HJ$. Durch Erhitzen des α-Thiolepidins mit läthyl erhalten (Roos[1]).

Hellgelbe Nadeln. Schmelzpunkt 214°. Entwickelt beim Erhitzen er den Schmelzpunkt Mercaptangeruch; giebt beim Erhitzen mit alkolischer Kalilauge Jodkalium und das Py-γ-Methyl-α-Aethyl-Thiochino-, $CH_3 . C_9H_5NSC_2H_5$.

Py-α-α-Lepidindisulfid, $CH_3 . C_9H_5NS . S . NC_9H_5 . CH_3$. Durch ydation des α-Thiolepidins, $CH_3 . C_9H_5NSH$, mit Wasserstoffsuperyd erhalten (Roos[2]).

Weisse Blättchen. Schmelzpunkt 167°. Unlöslich in Alkalien.

Py-α-Methyl-γ-Thiochinolin, $CH_3 . C_9H_5N . SH + H_2O$ (γ-Thioinaldin). Entsteht beim Zusammenschmelzen des Py-α-Methyl-γ-Oxyinolins, $CH_3 . C_9H_5N . OH$, mit Phosphorpentasulfid [Roos[3]), Conrad d Epstein[4])].

Gelbe, an der Luft sich schnell roth färbende Prismen. Schmelznkt 187° (wasserfrei). In wasserfreiem Zustande hygroskopisch. Wird s seiner Lösung in Alkali durch Kohlensäure gefällt (dies kann daher r Reinigung des γ-Thiochinaldins dienen).

$CH_3 . C_9H_5N . SH . HCl$. Durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas die ätherische Lösung des Thiochinaldins erhalten (Conrad und pstein[4]).

Feine weisse Nädelchen. Schmelzpunkt 205 bis 210°.

Py-α-Methyl-γ-Aethylthiochinolin, $CH_3 . C_9H_5N . SC_2H_5$. urch Erhitzen des γ-Thiochinaldins mit Natriumalkoholat und Jodäthyl halten (Roos[5]).

Weisse Nadeln oder seideglänzende Prismen. Schmelzpunkt 56°. ı Wasser unlöslich.

Ketone der Chinolinreihe.

Ketone der Chinolinreihe sind zur Zeit nur wenige bekannt. Dielben können synthetisch:

1) Nach den bekannten, zur Gewinnung der Chinolinbasen dienenden ethoden erhalten werden, wenn statt der bei den letzteren Synthesen rwandten einfachen aromatischen Amine solche Derivate derselben rwandt werden, welche an Stelle eines Wasserstoffatoms ein Säuredical, $-COC_xH_y$, substituirt enthalten. So entstehen z. B. durch Connsation des Ortho- oder Paraamidobenzophenons mit Acetaldehyd das 1- bez. B-3-Phenylchinaldylketon:

---

[1]) B. (1888) 21, 627. — [2]) Ibid. — [3]) Ibid. 628. — [4]) Ibid. 1971. — Ibid. 629.

$$C_6H_5CO.C_6H_3\begin{cases}H\\NH_2\end{cases} + \begin{matrix}HCO\\ \quad\diagdown CH_3\\ CH.O.CH_3\end{matrix}$$

$$= C_6H_5CO.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}CH\\ \diagup\;\;\diagdown\!\!\diagdown CH\\ |\\ \diagdown\;\;\diagup\!\!\diagup C.CH_3\\ N\end{matrix}\right. + 2H_2O + H_2$$

(vgl. S. 240).

Ferner entspricht die Bildungsweise des sog. Acetonylchinolins, $C_9H_6N.CH_2.COCH_3$, aus dem o-Nitrocinnamylaceton bei der Reduction mit Zinnchlorür, wobei zunächst die Bildung des Amidocinnamylacetons anzunehmen ist, vollständig der Bildung des Chinolins aus dem Orthoamidozimmtaldehyd (vgl. S. 236):

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH\\ \diagup\;\;\diagdown\!\!\diagdown CH\\ |\\ CO.CH_2.CO.CH_3\\ NH_2\end{matrix}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH\\ \diagup\;\;\diagdown\!\!\diagdown CH\\ |\\ \diagdown\;\;\diagup\!\!\diagup C.CH_2.CO.CH_3\\ N\end{matrix}\right. + H_2O.$$

2) Eine weitere Bildungsweise von Oxychinolinketonen beruht auf der Condensation des Orthoamidobenzaldehyds mit Acetessigester, bez. mit Benzoylessigester. Der Mechanismus dieser Reaction, die übrigens auch noch in anderem Sinne verlaufen kann (s. u.), ist weiter unten auseinandergesetzt.

Als Ketone der Chinolinreihe können endlich in gewissem Sinne auch die Pseudoformen der Oxychinoline aufgefasst werden, so z. B. das Pseudocarbostyril:

[Strukturformel: zwei kondensierte Sechsringe; im rechten Ring CO und NH]

CO

NH

Diese desmotropen Formen der Oxychinoline, welche zum Theil wirkliche Ketonreactionen zeigen, sind mit ihren Abkömmlingen theils bei den Oxychinolinen, theils bei den hydrirten Chinolinderivaten aufgeführt.

Die Ketone der Chinolinreihe besitzen noch ausgeprägten basischen Charakter.

B-1-Benzoylchinaldin, $CH_3C_9H_5N.COC_6H_5$ (Phenyl-B-1-Chinaldylketon). Entsteht beim Erhitzen des Orthoamidobenzophenons, $C_6H_5COC_6H_4NH_2$, mit Paraldehyd und verdünnter Schwefelsäure (Geigy und Königs[1]).

Farblose verfilzte Nadeln. Schmelzpunkt 107 bis 108°.

---

[1]) B. (1885) 18, 2406.

B-3-Benzoylchinaldin, $CH_3.C_9H_5N.COC_6H_5$ (Phenyl-B-3-Chinaldylketon). Wird erhalten durch Condensation des p-Benzoanilins, $C_6H_5COC_6H_4NH_2$ (Paraamidobenzophenon), mit Paraldehyd bei Gegenwart von concentrirter Salzsäure (Hinz [1]).

Farblose Nadeln oder glänzende Blättchen. Schmelzpunkt 67 bis 68°. Siedet fast ohne Zersetzung über 300°.

$(CH_3.C_9H_5N.COC_6H_5.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe Nadeln. Schmelzpunkt (wasserfrei) 108 bis 110°. — $(CH_3.C_9H_5N.COC_6H_5)_2.H_2Cr_2O_7$. Gelbe Nadeln. — $CH_3.C_9H_5NCOC_6H_5.CH_3J$. Dunkelgrüne kleine Nadeln. Schmelzpunkt 220°. Giebt beim Erwärmen mit concentrirter Kalilauge einen in Alkohol und etwas Essigsäure mit carmoisinrother Farbe löslichen Farbstoff.

Py-α-Acetonylchinolin, $C_9H_6N.CH_2COCH_3$. Aus dem o-Nitrocinnamylaceton, $NO_2.C_6H_4.CH:CH.CO.CH_2.CO.CH_3$, bei der Reduction mit Zinnchlorür in alkoholischer Lösung unter Wasserabspaltung entstehend (E. Fischer und Kuźel [2]).

Lange goldgelbe Nadeln. Schmelzpunkt 76°. Theilweise unzersetzt destillirbar. In heissem Wasser mit intensiv gelber Farbe löslich. Die Lösung färbt Wolle und Seide gelb. Basisch. Wird beim Erhitzen mit Salzsäure in α-Methylchinolin, $C_9H_6N.CH_3$ (s. d.), übergeführt.

Py-α-Oxychinolin-β-Methylketon, $C_9H_5N(OH)COCH_3$. Entsteht beim Erhitzen von Orthoamidobenzaldehyd mit Acetessigester auf 160° nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}CHO\\NH_2\end{cases} + \begin{matrix}CH_2.COCH_3\\|\\COOC_2H_5\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}CH\\C.COCH_3\\C(OH)\\N\end{matrix} + H_2O + C_2H_5OH$$

(Friedländer und Göhring [3]).

[Die Condensation des Orthoamidobenzaldehyds und des Acetessigesters kann in alkalischer Lösung auch so verlaufen, dass sich der Aethyläther einer Py-α-Methyl-β-Chinolincarbonsäure, $C_9H_5N(CH_3)(COOC_2H_5)$ (s. d.), bildet.]

Feine weisse Nadeln. Schmelzpunkt 232°. Unlöslich in Alkalicarbonaten, leicht löslich in Natronlauge.

Py-α-Oxychinolin-β-Phenylketon, $C_9H_5N(OH)COC_6H_5$. Durch Erhitzen von Orthoamidobenzaldehyd mit Benzoylessigäther erhalten (Friedländer und Göhring [4]).

Schmelzpunkt 270°.

---

[1]) A. 242, 322 ff. — [2]) B. (1883) 16, 163. — [3]) Ibid. 1838. — [4]) Ibid.

Aldehyde der Chinolinreihe.

Die Aldehyde der Chinolinreihe können nach folgenden Reactionen erhalten werden:

1) Durch Oxydation homologer Chinolinbasen mit Chromylchlorid [auf diese Weise ist indessen bisher nur ein Trimethylchinolinaldehyd (s. u.) erhalten worden].

2) Durch Oxydation von Chinolincarbonsäuren mit mehrgliedriger Seitenkette, $C_9H_6N.C_xH_y.COOH$, mittelst Kaliumpermanganat. Hierbei kann die, mehrere Kohlenstoffatome enthaltende, Seitenkette entweder ganz bis auf das die Aldehydgruppe bildende Kohlenstoffatom fortgenommen werden; so bildet z. B. Chinolinacrylsäure, $C_9H_6N.CH:CH.COOH$, bei der Oxydation den α-Chinolinaldehyd, $C_9H_6N.CHO$; oder es wird nur ein kleinerer Theil der mehrgliedrigen Seitenkette wegoxydirt; so bildet die Chinolyl-α-Oxypropionsäure, $C_9H_6NCH_2.CH.OH.COOH$, bei der Oxydation den α-Chinolylacetaldehyd, $C_9H_6N.CH_2.CHO$.

In beiden Fällen müssen aber bei der Oxydation besondere Vorsichtsmaassregeln angewandt werden (der entstandene Aldehyd muss sofort durch ein indifferentes Lösungsmittel, Benzol, dem Oxydationsmittel entzogen werden), weil sonst die Oxydation weiter, bis zu vollständiger Spaltung der Chinolinverbindung, gehen kann.

3) Die sonst allgemein anwendbare Methode zur Darstellung von Aldehyden: Destillation der gemischten Calciumsalze einer Carbonsäure und der Ameisensäure findet hier nur beschränkte Anwendung, da die Chinolincarbonsäuren zu grosse Neigung besitzen, Kohlensäure abzuspalten und Chinolinbasen zu bilden (s. u. bei den Carbonsäuren). Auf diese Weise ist nur ein Aldehyd, der B-2-Chinaldinaldehyd, $CH_3.C_9H_5N.CHO$, bisher erhalten worden.

4) Wie die α-Oxysäuren, $C_xH_y.CH.OH.COOH$, bei der Einwirkung von Schwefelsäure unter Abspaltung von Ameisensäure in Aldehyde übergeführt werden können, so zerfällt die Py-α-Chinolyl-α-Oxypropionsäure, $C_9H_6N.CH_2.CH.OH.COOH$, beim Kochen in Benzol- oder wässeriger Lösung von selbst in Ameisensäure und Py-α-Chinolylacetaldehyd.

5) Endlich können Oxyaldehyde der Chinolinreihe nach der Reaction von Reimer und Tiemann durch Erhitzen des Oxychinolins mit Chloroform in alkalischer Lösung erhalten werden, z. B.:

$$CH_3.C_9H_5N(OH) + HCCl_3 + 3KOH$$
$$= CH_3.C_9H_4N(OH).CHO + 3KCl + 2H_2O.$$

Indessen verläuft die Reaction nicht immer in dieser Weise; so entsteht beim Erhitzen des B-1-Oxychinolins mit Chloroform nicht der erwartete Oxyaldehyd, sondern eine dem Leukaurin entsprechende Verbindung, das Chinoleukaurin, in folgender Weise:

$$CHCl_3 + 3\,C_9H_6N(OH) = C\begin{cases} C_9H_5N(OH) \\ C_9H_5N(OH) \\ C_9H_5N(OH) \\ H \end{cases} + 3\,HCl$$

(Lippmann und Fleissner[1]).

Eine analog zusammengesetzte Verbindung entsteht bei der Darstellung des Py-γ-Oxy-β-Chinaldinaldehyds als Nebenproduct (s. u.).

Die auf solche Weise erhaltenen Chinolinaldehyde vereinigen in sich die Eigenschaften der Chinolinbasen und der Aldehyde. Sie vermögen mit Säuren noch Salze zu bilden (die Salze der Oxychinolinaldehyde dissociiren allerdings leicht), und geben andererseits mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin die bekannten Reactionen der Aldehyde.

Ferner können sie sich mit den homologen Chinolinbasen zu Condensationsproducten vereinigen. Und zwar verlaufen diese Condensationen entweder so, dass gleiche Molecüle beider Verbindungen sich vereinigen; so entsteht z. B. bei der Einwirkung des B-2-Chinaldinaldehyds mit Chinaldin die Verbindung:

$$CH_3.C_9H_5NCH:CH.C_9H_6N.$$

Oder es vereinigen sich 1 Mol. des Aldehyds und 2 Mol. der (Oxy-) Chinolinbase mit einander, unter Bildung einer den Triphenylmethanderivaten entsprechenden Verbindung (s. u.).

Bei weiterer gelinder Oxydation gehen die Chinolinaldehyde in Chinolincarbonsäuren über.

Die Oxychinolinaldehyde zeigen endlich ausser den schon erwähnten Eigenschaften auch noch diejenigen der Oxychinoline, und lösen sich in Alkalihydroxyden auf.

Chinolin-Py-α-Aldehyd, $C_9H_6N.CHO$. Wird erhalten bei der Oxydation der Chinolin-Py-α-Acrylsäure, $C_9H_6N.CH:CH.COOH$ (s. d.), mit Kaliumpermanganat, indem das salzsaure Salz dieser Säure in Soda gelöst, diese Lösung mit Wasser stark verdünnt, mit Benzol überschüttet, und unter starkem Umschütteln bei 0° mit Kaliumpermanganat zusammengebracht wird. Aus der abfiltrirten und abgehobenen Benzollösung scheidet sich der entstandene Aldehyd als langsam krystallinisch erstarrendes Oel ab [v. Miller und Spady[2]), vgl. auch Einhorn[3])].

Monokline Täfelchen. Schmelzpunkt 70 bis 71°. Verbindet sich mit Phenylhydrazin.

$C_9H_6N.CH:N.NHC_6H_5$. Gelbe Blättchen. Schmelzpunkt 195 bis 198°.

---

[1]) B. (1886) 19, 2471. — [2]) B. (1885) 18, 3404; vgl. auch ibid. S. 3239 u. B. (1886) 19, 130 f. D. R.-P. Kl. 22, Nr. 36964 vom 29. December 1885. — [3]) B. (1885) 18, 3467 u. B. (1886) 19, 904.

Py-α-Chinolylacetaldehyd, $C_9H_6N.CH_2.CHO$. Entsteht bei Oxydation der Py-α-Chinolyl-α-Oxypropionsäure, $C_9H_6N.CH_2.CH.OH.COOH$, mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Benzol (Einhorn[1]). Ferner auch beim längeren Kochen einer Lösung der Py-α-Chinolyl-α-Oxypropionsäure in Benzol oder mit Wasser, nach der Gleichung:

$$C_9H_6N.CH_2.CH.OH.COOH = C_9H_6N.CH_2.CHO + HCOOH.$$

Es findet hier also eine directe Spaltung der Oxysäure in Ameisensäure und in den Aldehyd statt (Einhorn).

Nadeln. Schmelzpunkt 103 bis 104°. Basisch. Besitzt bitteren Geschmack. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Verbindet sich mit Phenylhydrazin.

$(C_9H_6NCH_2.CHO.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Krystalle. — $C_9H_6NCH_2.CHO.C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Schwefelgelbe Krystalle. Schmelzpunkt 212°. — Phenylhydrazinverbindung: Schmelzpunkt 198 bis 199°.

B-2-(-4-?)Chinaldinaldehyd, $CH_3.C_9H_5N.CHO + 1\frac{1}{2}H_2O$ (Py-α-Methyl-B-2-Chinolinaldehyd). Entsteht bei der Oxydation der B-2-Chinaldinacrylsäure, $CH_3.C_9H_5N.CH:CH.COOH$, mit Kaliumpermanganat wie die isomeren Aldehyde (Eckhardt[2]); wird in geringer Menge auch erhalten bei der Destillation der gemischten Calciumsalze der Ameisensäure und der m-Chinaldincarbonsäure, $CH_3.C_9H_5N.COOH$, neben Chinaldin (Eckhardt[3]).

Mikroskopisch feine verfilzte Nadeln. Schmelzpunkt 73°, wasserfrei 61°. In siedendem Wasser löslich; besitzt stechenden, unangenehmen Geruch und scharfen Geschmack. Basisch. Mit Wasserdämpfen flüchtig (und so zu reinigen). Reducirt ammoniakalische Silberlösung; bildet eine krystallinische Sulfitverbindung; giebt mit essigsaurem Phenylhydrazin schön rothe Färbung. Wird durch Chromsäure in schwefelsaurer Lösung oder durch Silberoxyd zu B-2-Chinaldincarbonsäure, $CH_3.C_9H_5NCOOH$, oxydirt. Verbindet sich mit Chinaldin zu einem Condensationsproducte (s. u.).

$CH_3.C_9H_5(CHO)N.HCl$. Schwach gelbgefärbte Nadeln. — $[CH_3.C_9H_5(CHO)N.HCl]_2PtCl_4$. Orangegelbe Blättchen. Schmelzpunkt 211°. — $CH_3.C_9H_5(CHO)N.C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Feine verfilzte Nadeln. Schmelzpunkt 182°.

$(CH_3C_9H_5N.CH:N.NHC_6H_5)_4 + 3H_2SO_4 + 9H_2O$. Durch Vermischen der schwefelsauren Lösungen des B-2-Chinaldinaldehyds und des Phenylhydrazins erhalten (Eckhardt[4]).

Ziegelrothe Nadeln.

Condensationsproduct des B-2-Chinaldinaldehyds und Chinaldins: $CH_3.C_9H_5N.CH:CH.C_9H_6N$. Röthliches Harz. Schmelzpunkt 69°.

---

[1]) B. (1885) 18, 3467; (1886) 19, 908; vgl. auch v. Miller u. Spady, ibid. 130. — [2]) B. (1889) 22, 277. — [3]) Ibid. 278. — [4]) Ibid. 279.

B-3-Chinaldinaldehyd, $CH_3.C_9H_5N.CHO$ (Py-α-Methyl-B-3-Chinolinaldehyd). Durch Oxydation der B-3-Chinaldinacrylsäure, $CH_3 C_9H_5N . CH : CH . COOH$, mittelst Kaliumpermanganat dargestellt (v. Miller und Kinkelin[1]) (vgl. die Darstellung des Chinolin-Py-α-Aldehyds).

Gelblich gefärbte Blätter oder Nadeln. Schmelzpunkt 106°. Basisch. Wirkt reducirend auf ammoniakalische Silberlösung, und verbindet sich mit Phenylhydrazin (s. u.). Giebt mit Chinaldin ein Condensationsproduct (s. u.).

$[CH_3 . C_9H_5(CHO)N . HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Orange Prismen. — $CH_3 . C_9H_5N . CH:N . NHC_6H_5$. Goldgelbe Prismen. Schmelzpunkt 160°.

Condensationsproduct des B-3-Chinaldinaldehyds mit Chinaldin: $CH_3.C_9H_5N.CH:CH.C_9H_6N$. Entsteht beim Erhitzen des Aldehyds mit Chinaldin auf 150° (v. Miller und Kinkelin[2]).

Canariengelbe Flocken. Schmilzt erst über 300°. In den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln nahezu unlöslich. Leichter löslich in Essigsäure.

Trimethylchinolinaldehyd, $(CH_3)_3.C_9H_3N.CHO + 3H_2O$. Durch Oxydation des rohen Chinaldins (das vermuthlich ein Tetramethylchinolin enthält) mit Chromylchlorid erhalten (Einhorn[3]).

Nadeln. Schmelzpunkt 73 bis 74°, wasserfrei 101,5°. — Wirkt reducirend auf ammoniakalische Silberlösung, und bildet dabei eine in Nädelchen krystallisirende Säure, Schmelzpunkt 224°. Bildet ferner mit Hydroxylamin ein Oxim, Schmelzpunkt 203°; mit Phenylhydrazin ein Hydrazon. Schmelzpunkt 207°.

Py-γ-Oxy-β-Chinaldinaldehyd, $CH_3 . C_9H_4N . (OH) . CHO$. Durch Erhitzen von Py-γ-Oxychinaldin, $CH_3C_9H_5N(OH)$, mit Chloroform in alkalischer Lösung erhalten, neben einem in Alkali unlöslichen Condensationsproducte (s. u.) (Conrad und Limpach[4]).

Der entstandene Oxyaldehyd wird aus der alkalischen Lösung durch Essigsäure gefällt, und aus Alkohol umkrystallisirt.

Hellgelbe durchsichtige Blättchen. Schmelzpunkt 273°. In Säuren und Alkalien löslich. Die Salze mit Säuren werden beim Erhitzen mit Wasser wieder zerlegt. Verbindet sich mit Phenylhydrazin. Wird beim Behandeln mit Kaliumpermanganat zu Py-γ-Oxychinaldin-β-Carbonsäure, $CH_3.C_9H_4N(OH)COOH$ (s. d.), oxydirt.

Die Aldehydgruppe befindet sich wahrscheinlich in der Py-β-Stellung.

$CH_3 . C_9H_4(OH)(CHO)N . HCl$. Durch Erhitzen mit Wasser zerfallend. — $[CH_3 . C_9H_4(OH)(CH . O)N . HCl]_2 . PtCl_4$. Orangegelber krystallinischer Niederschlag. Schmelzpunkt 215 bis 220°. — $CH_3 . C_9H_4N(OH)CH : N . NHC_6H_5 . HCl$. Feine gelbe Nadeln.

---

[1]) B. (1885) **18**, 3237. — [2]) Ibid. 3238. — [3]) Ibid. 3144. — [4]) B. (1888) **21**, 1972.

Ein Condensationsproduct des Py-γ-Oxy-β-Chinaldinaldehyds mit Py-β-Oxychinaldin, $C_{31}H_{25}N_3O_3$, entsteht bei der Darstellung des Oxyaldehyds als Nebenproduct, nach der Gleichung:

$$C_{10}H_8NO.CHO + 2C_{10}H_9NO = H_2O + C_{31}H_{25}N_3O_3.$$

Gelber Körper. Schmelzpunkt 192°. Giebt beim Erhitzen mit Wasser wieder Py-γ-Oxychinaldin (Conrad und Limpach, Eckhardt[1]).

Wahrscheinlich besitzt dieses Condensationsproduct eine ähnliche Zusammensetzung wie das bei der Einwirkung von Chloroform auf B-1-Oxychinolin entstehende Chinoleukaurin (s. oben), und entsteht, indem die Aldehydgruppe des 1 Mol. Oxychinaldinaldehyds unter Wasserabspaltung in die 2 Mol. Oxychinaldin eingreift:

$$C\begin{cases}C_9H_5N.OH\\C_9H_5N.OH\\C_9H_5N.OH\\H\end{cases} \qquad C\begin{cases}C_9H_4N.(CH_3).OH\\C_9H_4N.(CH_3).OH\\C_9H_4N.(CH_3).OH\\H\end{cases}$$

Chinoleukaurin — Trimethylchinoleukaurin

B-1-3-4-Trimethyl-Py-γ-Oxy-β-Chinaldinaldehyd, $(CH_3)_4C_9HN(OH).CHO$. Entsteht beim Erhitzen des B-1-3-4-Trimethyl-Py-γ-Oxychinaldins, $(CH_3)_4C_9H_2N(OH)$, mit Chloroform in alkalischer Lösung (Conrad und Limpach[2]).

Gelber krystallinischer Körper. Verbindet sich mit Phenylhydrazin.

Die Chinolincarbonsäuren.

1. Chinolinmonocarbonsäuren, $C_9H_6(CO_2H)N$.

Chinolinmonocarbonsäuren entstehen durch Ersetzung eines Wasserstoffatoms des Chinolinkerns durch die Carboxylgruppe.

Von den sieben theoretisch möglichen Monocarbonsäuren des Chinolins (welche sämmtlich bekannt sind), sind vier solche, welche die Carboxylgruppe im Benzolring des Chinolins enthalten; dieselben werden aus Analogie zur Benzoësäure als Chinolinbenzcarbonsäuren (Ortho-, Meta-, Para-, Ana-Chinolinbenzcarbonsäure) bezeichnet. Die drei anderen Säuren enthalten die Carboxylgruppen im Pyridinkern; diese werden als Py-α-, β- und γ-Chinolincarbonsäuren unterschieden. Ausser diesen sieben theoretisch vorauszusehenden Chinolinmonocarbonsäuren ist noch eine achte isomere, die Pseudochinolinanacarbonsäure.

[1]) B. (1888) 21, 1974. — [2]) Ibid. 1976.

dargestellt worden. Ueber diese Isomerie vgl. S. 246. Die Chinolincarbonsäuren bilden sich u. a. durch Oxydation gewisser Alkaloide, wie Cinchonin, Chinchonidin etc.

Allgemeine Bildungsweisen.

I. Die im Benzolkern carboxylirten Chinolinmonocarbonsäuren entstehen durch Anwendung der Skraup'schen Reaction auf die drei Amidobenzoësäuren, also beim Behandeln der Amidobenzoësäuren mit Glycerin und Schwefelsäure:

$$C_6H_4{}^{NH_2}_{CO_2H} + C_3H_8O_3 + O = 4H_2O + C_9H_6N(CO_2H).$$

II. Die Monochinolincarbonsäuren entstehen ferner durch Oxydation der entsprechenden Alkylchinoline:

$$C_9H_6N.CH_3 + O_3 = H_2O + C_9H_6N(CO_2H).$$

III. Chinolincarbonsäuren entstehen beim Verseifen der ihnen entsprechenden Cyanüre (Nitrile):

$$C_9H_6N(CN) + 2H_2O = NH_3 + C_9H_6N(CO_2H).$$

Diese Bildungsweise entspricht vollständig der Synthese der Benzoësäure aus Benzonitril.

IV. Chinolinmonocarbonsäuren entstehen beim Erhitzen von Chinolindicarbonsäuren, unter Kohlensäureabspaltung nach der Gleichung:

$$C_9H_5N(CO_2H)_2 = CO_2 + C_9H_6N(CO_2H).$$

Die Chinolincarbonsäuren zeigen vollständig das Verhalten aromatischer Carbonsäuren. Beim Erhitzen für sich oder mit Aetzkalk spalten sie Kohlensäure ab, und liefern die Base im freien Zustande:

$$C_9H_6(CO_2H)N = CO_2 + C_9H_7N.$$

Bei der Einwirkung von Salpetersäure und Schwefelsäure liefern sie Substitutionsproducte, d. h. Nitro- resp. Sulfoderivate. So bildet z. B. Py-3-Chinolinmonocarbonsäure (Cinchoninsäure) beim Behandeln mit Pyroschwefelsäure eine Chinolincarbonsulfosäure nach der Gleichung:

$$C_9H_6(CO_2H)N + H_2SO_4 = H_2O + C_9H_5(SO_3H)N(CO_2H).$$

Durch oxydirende Mittel werden die im Pyridinkern substituirten Chinolincarbonsäuren leicht in Pyridintricarbonsäuren übergeführt.

Die Chinolincarbonsäuren zeigen ferner das Verhalten der aromatischen Amidosäuren (Anthranilsäure etc.), d. h. sie sind gleichzeitig Säuren und Basen.

Die Chinolincarbonsäuren verbinden sich daher sowohl mit Basen als mit Säuren zu wohl charakterisirten Verbindungen. Auch mit Halogenalkylen verbinden sie sich (s. u.).

A. Im Benzolkern substituirte Chinolinmonocarbonsäuren.

Orthochinolinbenzcarbonsäure, $C_9H_6N(COOH)$ (B-1-Chinolincarbonsäure). Beim Erhitzen von o-Nitrobenzoësäure, o-Amidobenzoësäure, Glycerin und Schwefelsäure sich bildend (Schlosser und Skraup[1]); ferner aus dem o-Cyanchinolin (aus o-chinolinsulfosaurem Natrium und Cyankalium) durch Verseifung [La Coste[2]), Bedall und Fischer[3]), O. Fischer und Körner[4])]. Entsteht auch in kleiner Menge unter Kohlensäureabspaltung aus der o-a-Chinolindicarbonsäure, $C_9H_5N(COOH)_2$, neben der ana-Säure (Skraup und Brunner[5]).

Weisse, weiche Nadeln. Schmelzpunkt 186 bis 187,5°. Sublimirt und verdampft nahezu ohne Zersetzung.

Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung wird durch Eisenvitriol dunkelpurpurroth gefärbt, die Flüssigkeit entfärbt sich aber schnell unter Abscheidung eines purpurrothen bis purpurbraunen, krystallinischen Pulvers.

Zerfällt beim Glühen mit Kalk in Kohlensäure und Chinolin.

$2Ca(C_{10}H_6NO_2)_2 + C_{10}H_7NO_2$. Kleine Nadeln. — $Cu(C_{10}H_6NO_2)_2 + 3^1/_2H_2O$ (?). — $AgC_{10}H_6NO_2$. — $C_{10}H_7NO_2.HCl$. Schwach gelbliche, glänzende Prismen. — $(C_{10}H_7NO_2)_2HCl$. Glänzende, schwach röthlich gefärbte Prismen. — $(C_{10}H_7NO_2.HCl)_2PtCl_4$. Orangegelbe Nädelchen. — $C_9H_6(COOH)N.CH_3J$. Goldgelbe Nadeln (La Coste[2]).

Metachinolinbenzcarbonsäure, $C_9H_6N(COOH)$ (B-2-Chinolincarbonsäure). Entsteht beim Erhitzen von Metanitrobenzoësäure, m-Amidobenzoësäure, Glycerin und Vitriolöl in kleiner Menge neben der Anaverbindung [Schlosser und Skraup[6]), Skraup und Brunner[7]); ebenso auch aus der α-Amidophtalsäure, beim Erhitzen mit Glycerin, Nitrophtalsäure, und Schwefelsäure (bei welcher Reaction gleichzeitig Kohlensäure abgespalten wird) (Tortelli[8]); ferner durch Oxydation des Metatoluchinolins (Skraup und Brunner[9]), sowie durch Oxydation des β-Dichinolyls, $C_9H_6N.C_9H_6N$ (O. Fischer und van Loo[10]).

Feine Nädelchen. Schmelzpunkt 247° (248,5 bis 250°). Sublimirbar. Beim raschen Erhitzen zerfällt sie theilweise unter Bildung von Chinolin. Bei der Destillation mit Aetzkalk wird gleichfalls Chinolin gebildet.

$C_{10}H_6NO_2.CuOH + H_2O$. Bläulichgrün. — $C_{10}H_7NO_2.HCl + H_2O$ Prismen. — $(C_{10}H_7NO_2.HCl)_2PtCl_4$. Dunkelorangerothe Prismen.

---

[1]) M. 2, 530 u. B. (1881) 14, 2265. — [2]) B. (1882) 15, 196. — [3]) B. (1881) 14, 2574; (1882) 15, 683. — [4]) B. (1884) 17, 765. — [5]) M. 7, 152. — [6]) M. 2, 519. — [7]) M. 7, 519. — [8]) Atti d. R. Acc. d. Lincei, Rndct. 1886, 523 u. B. (1886) 19, R. 548; Gazz. chim. 16, 366 u. B. (1887) 20, R. 102. — [9]) M. 7, 142. — [10]) B. (1884) 17, 1901 u. (1886) 19, 2473.

Parachinolinbenzcarbonsäure, $C_9H_6N.(COOH)$ (B-3-Chinolincarbonsäure). Aus Paranitrobenzoësäure, Paraamidobenzoësäure, Glycerin und Schwefelsäure (Schlosser und Skraup[1]); ferner beim Verseifen des p-Cyanchinolins [O. Fischer und Willmack[2]), Georgievics[3])].

Leichtes, weisses Pulver. Schmelzpunkt 291 bis 292°. Sublimirbar. Destillirt nahezu unzersetzt.

Beim Glühen mit Kalk zerfällt die Säure in Kohlensäure und Chinolin.

$Ca(C_{10}H_6NO_2)_2 + 2H_2O$. Dünne, prismatische Krystalle. — $Cu(C_{10}H_6NO_2)_2 + 2H_2O$ (?). Lichtblaugrüne, kleine Blättchen. — $Ag.C_{10}H_6NO_2$. — $C_{10}H_7NO_2.HCl$. Krystallpulver.

Ana-chinolinbenzcarbonsäure, $C_9H_6N(CO_2H)$ (B_4-Chinolincarbonsäure). Entsteht beim Erhitzen der Metanitro- und Metaamidobenzoësäure mit Glycerin und Schwefelsäure, neben geringen Mengen der Metaverbindung [Schlosser und Skraup[4]), Skraup und Brunner[5])]. Ferner durch Verseifung des Anacyanchinolins [Bedall und O. Fischer[6]), La Coste[7]), O. Fischer und Körner[8]), Freydl[9])], sowie durch Abspaltung von Kohlensäure aus der Ortho-ana-chinolindicarbonsäure, $C_9H_5N(COOH)_2$ (aus Nitroterephtalsäure, Amidoterephtalsäure, Glycerin und Schwefelsäure) (Skraup und Brunner[10]).

Krystallinisches Pulver. Ueber 360° noch nicht schmelzend. Sublimirbar. Zerfällt hoch erhitzt, in Kohlensäure und Chinolin, ebenso beim Erhitzen mit Kalk- oder Barythydrat. Giebt reducirt Tetrahydro-α-Chinolincarbonsäure.

$Ca(C_{10}H_6NO_2)_2 + 2H_2O$. Krystalle. — $(CuOH)C_{10}H_6NO_2 + 2H_2O$. Blauviolette Blättchen. — $C_9H_6(COOH)N.HCl$. Nadeln. — $(C_{10}H_7NO_2HCl)_2PtCl_4$.

Pseudoanachinolinbenzcarbonsäure, $C_9H_6N(COOH)$. Diese fünfte im Benzolkern substituirte Chinolincarbonsäure erhielten Lellmann und Alt aus der Metaamidobenzoësäure nach der Skraup'schen Reaction[11]); dieselbe entsteht ferner auch beim Erhitzen der aus Metaamidobenzolsulfosäure nach der Skraup'schen Reaction erhaltenen Chinolinanasulfosäure mit Cyankalium, und darauf folgendem Verseifen des erhaltenen Nitrils [Lellmann und Lange[12]), Lellmann[13]), Lellmann und Reusch[14])].

Schneeweisses Pulver. Schmelzpunkt 338°. Giebt reducirt dieselbe Tetrahydro-α-Chinolincarbonsäure, $C_9H_{10}N.COOH$, wie die Anachinolincarbonsäure.

---

[1]) M. 2, 526. — [2]) B. (1884) 17, 440. — [3]) M. 8, 578. — [4]) M. 2, 519. — [5]) M. 7, 519. — [6]) B. (1881) 14, 2574. — [7]) B. (1882) 15, 196. — [8]) B. (1884) 17, 765. — [9]) M. 8, 582. — [10]) M. 7, 152. — [11]) A. 237, 318 f. u. B. (1887) 20, R. 170. — [12]) B. (1887) 20, 1446. — [13]) Ibid. 2172. — [14]) B. (1888) 21, 399.

Ueber die Erklärung der Isomerie der Ana- und der Pseudoanachinolincarbonsäure s. S. 246.

$C_9H_6(COOH)N.HCl + H_2O$.

B. Im Pyridinkern substituirte Chinolinmonocarbonsäuren.

Py-α-Chinolincarbonsäure, $C_9H_6N(COOH) + 2H_2O$ (Py-1-Chinolincarbonsäure) (Chinaldinsäure). Durch Oxydation des Chinaldins entstehend (Döbner und v. Miller[1]).

Wird ferner erhalten durch Oxydation des Py-α-Aethylchinolins, $C_9H_6N.C_2H_5$ (Reher[2]); sowie neben anderen Producten bei der Oxydation des Py-α-Py-α-Dichinolyls, $C_9H_6N.C_9H_6N$ (Weidel und Strache[3]).

Asbestähnliche, farblose Nadeln. Schmelzpunkt 156°.

Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt zerfällt die Chinaldinsäure in Kohlensäure und Chinolin.

$C_{10}H_7NO_2.HCl + H_2O$. Tafeln. — $(C_{10}H_7NO_2.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Tafeln. — $(C_{10}H_7NO_2)_2H_2Cr_2O_7$. Rothe Warzen, ziemlich leicht löslich. — $Ca(C_{10}H_6NO_2)_2$. Weisser Niederschlag. — $(C_{10}H_6NO_2)_2Cu + 2H_2O$. Blaugrüner, mikrokrystallinischer Niederschlag. — $(C_{10}H_6NO_2)Ag + C_{10}H_7NO_2.HNO_3 + H_2O$. Seideglänzende Nadeln.

Py-β-Chinolincarbonsäure, $C_9H_6N(CO_2H)$. Entsteht beim Erhitzen von Acridinsäure, $C_9H_5N(COOH)_2$, auf 120 bis 130° (Gräbe und Caro[4]); ferner bei der Oxydation des β-Methylchinolins, $C_9H_6NCH_3$ (Döbner und v. Miller[5]), sowie ebenso aus dem β-Aethylchinolin, $C_9H_6N.C_2H_5$ (Riedel[6]).

Kleine, undeutliche Tafeln oder Nadeln. Schmelzpunkt 271 bis 272° (uncorr.). Zerfällt beim Glühen mit Kalk in Kohlensäure und Chinolin. Bildet bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat, α-β-β'-Pyridintricarbonsäure, $C_5H_2N(COOH)_3$ (Riedel).

Die β-Chinolincarbonsäure verbindet sich sowohl mit Säuren wie mit Basen zu Salzen.

$(C_{10}H_7NO_2,HCl)_2PtCl_4$. Schöne, orangegelbe Tafeln oder Nadeln. — $C_{10}H_6NO_2.Ag$. Kleine Prismen. — $(C_{10}H_6NO_2)_2Cu$. Bläulichgrüner Niederschlag.

Py-γ-Chinolincarbonsäure, $C_9H_6N.(CO_2H) + H_2O$ (Cinchoninsäure). Entsteht bei der Oxydation von Cinchonin, $C_{19}H_{22}N_2O$, mit Salpetersäure (Weidel[7]), mit Chromsäure [Königs[8]), Skraup[9])] oder mit Kaliumpermanganat [Caventou und Willm[10]), (Skraup[11])].

---

[1]) B. (1883) 16, 2472. — [2]) B. (1886) 19, 2997. — [3]) M. 7, 299. — [4]) B. (1880) 13, 100. — [5]) B. (1885) 18, 1644. — [6]) B. (1883) 16, 1613. — [7]) A. 173, 76; vgl. auch Claus u. Muchall B. (1885) 18, 362. — [8]) B. (1879) 12, 97. — [9]) B. (1879) 12, 230; A. 201, 294; M. 9, 783. — [10]) A. Suppl. 7, 247. — [11]) M. 2, 601, Anm. 1.

Bei der Oxydation von Cinchonidin, $C_{19}H_{22}N_2O$, Cinchotenin, $C_{18}H_{20}N_2O_3$, Cinchotenidin, $C_{18}H_{20}N_2O_3$ (Skraup[1]), oder von Cinchotin, $C_{19}H_{24}N_2O$, und von Hydrocinchonidin, $C_{19}H_{24}N_2O$, mit Chromsäure (Forst und Böhringer[2]). Entsteht ferner auch bei der Oxydation des Bromäthylcinchonidins und des Aethylcinchonidins mit Chromsäure (Claus und Weller[3]).

Bei längerem Kochen von Lepidin mit Chromsäure und Schwefelsäure [Weidel[4]), Hoogewerff und van Dorp[5])].

Cinchoninsäure entsteht ferner bei der Oxydation von Cinchen mit Chromsäure und Schwefelsäure (W. J. Comstock und W. Königs[6]).

Feine Nadeln (mit 1 Mol. Krystallwasser), oder monokline Tafeln, oder Prismen (mit 2 Mol. Krystallwasser). [Die krystallographischen Eigenschaften der Cinchoninsäure siehe Ditscheiner[7]), Muthmann und Nef[8]), Claus und Kickelhayn[9]).] Schmelzpunkt 253 bis 254°.

Bei der Oxydation mit Permanganat liefert die Cinchoninsäure α-β-γ-Pyridintricarbonsäure (s. S. 142) (Skraup[10]). Durch die Einwirkung von Salpetersäure entsteht Cinchomeronsäure (Skraup[11]).

Von schmelzendem Aetzkali wird sie in β-Oxycinchoninsäure verwandelt (Königs[12]).

Beim Glühen mit Aetzkalk liefert die Cinchoninsäure Kohlensäure, Chinolin und wenig β-Dichinolin [Königs[13]), Skraup[14]), Weidel[15])].

Wird beim Behandeln mit Zinnchlorür in Tetrahydrocinchoninsäure, $C_9H_{10}N.COOH$ (s. d.), übergeführt (Weidel[16]).

$K.C_{10}H_6NO_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Blumenkohlartige Aggregate. — $Ag.C_{10}H_6NO_2$. Feine Nadeln. — $Ca.(C_{10}H_6NO_2)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Glänzende, prismatische Krystalle. — $Cu(C_{10}H_6NO_2)_2$. Dunkelveilchenblaue Krystallblättchen. — $C_{10}H_7NO_2.HCl + H_2O$. Prismatische Krystalle (Skraup). — $(C_{10}H_7NO_2.HCl)_2PtCl_4$. Lange, orangegelbe Nadeln. — $C_{10}H_7NO_2.HNO_3$. Feine, strahlig gruppirte Nadeln oder Primen. — $(C_{10}H_7NO_2)_2H_2SO_4$. Lange, schwach gelbliche Prismen.

$C_9H_6N(COOH).Br_2$. Lange rothe Nadeln. Schmelzpunkt 188°. Zerfällt beim Kochen mit Wasser unter Rückbildung von Cinchoninsäure (Claus[17]). — $C_9H_6N(COOH).J_2$. Stahlblauglänzende Krystalltäfelchen. Schmelzpunkt 242° (Claus[17]). — $C_9H_6N(COOH).JCl.HCl + 2H_2O$ (Dittmar[18]).

$C_9H_6(COOH)N.C_7H_7Br$. Durch Erhitzen von Cinchoninsäure mit Benzylbromid erhalten (Claus und Muchall[19]). Farblose seideglänzende Nadeln. Schmelzpunkt 130°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Giebt mit Halogenen Additionsproducte (Claus[20]). Giebt beim Erhitzen mit Alkalien unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure:

---

[1]) B. (1879) 12, 230; A. 201, 294; M. 9, 783. — [2]) B. (1881) 14, 436 u. (1882) 15, 519. — [3]) B. (1881) 14, 1921. — [4]) M. 3, 79. — [5]) Rec. d. Trav. chim. 2, 1. — [6]) B. (1884) 17, 1990. — [7]) A. 173, 84. — [8]) B. (1887) 20, 636. — [9]) Ibid. 1604. — [10]) B. (1879) 12, 2331, vgl. auch S. 142, Anm. 4. — [11]) B. (1879) 12, 1107. — [12]) Ibid. 99 u. B. (1883) 16, 2152. — [13]) B. (1879) 12, 99. — [14]) Ibid. 233. — [15]) M. 2, 501. — [16]) Ibid. 29 u. B. (1881) 14, R. 683. — [17]) B. (1885) 18, 1307 f. — [18]) Ibid. 1618. — [19]) Ibid. 362. — [20]) Ibid. 1308.

Chinolinbenzylbetaïn, $C_9H_6\langle{}^{COO}_{N(C_7H_7)}\rangle$ + $3H_2O$. Wasserhelle quadratische Tafeln. Schmelzpunkt 83 bis 84°; wird beim Erhitzen auf 110° wieder fest, und schmilzt von neuem bei 190°. Zeigt intensiv bitteren Geschmack. Die wässerige Lösung reagirt neutral, und wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. Wird durch Salzsäure in ein aus Benzylchlorid und der Cinchoninsäure direct zu erhaltendes Additionsproduct übergeführt. Alkalien wandeln das Chinolinbenzylbetaïn unter Rothfärbung in eine neue, dem Betaïn isomere Säure (Benzylchinolincarbonsäure) um, die in gelben Nadeln krystallisirt (Schmelzpunkt 218°), und in Wasser nicht, in Aether leicht löslich ist (nicht weiter untersucht) (Claus und Muchall[1]).

Halogensubstituirte Chinolinmonocarbonsäuren.

Die halogensubstituirten Chinolinmonocarbonsäuren werden nach folgenden Reactionen erhalten:

1) Unter Anwendung der Skraup'schen Reaction aus halogensubstituirten Amidobenzoësäuren. (In diesem Falle befindet sich das Halogen im Benzolkern.)

2) Durch Einwirkung von Chlorphosphor auf Oxychinolincarbonsäuren.

Die Chlorchinolincarbonsäuren zeigen neben ihren sauren Eigenschaften auch noch den Charakter von Basen, und vermögen noch Salze mit Säuren bez. Doppelsalze mit Platinchlorid zu bilden. Diejenigen Chlorchinolincarbonsäuren, welche das Chloratom in der Py-α-Stellung enthalten, zeigen die Reactionsfähigkeit, durch welche die in der Py-α-Stellung halogensubstituirten Chinoline und Oxychinoline ausgezeichnet sind: das Chlor kann in ihnen beim Erhitzen mit Wasser bez. mit Natriumalkoholat gegen die Hydroxyl- oder die Aethoxylgruppe eingetauscht werden.

Py-α-Chlorcinchoninsäure, $C_9H_5NCl(COOH)$. Entsteht bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf β-Oxycinchoninsäure, und Zerlegen des zuerst entstandenen Chlorides mit Wasser (W. Königs[2]). Kurze Nadeln. Wird beim Erhitzen mit Wasser auf 170° in Oxycinchoninsäure zurückgeführt (Königs und Körner[3]). Bildet mit Natriumalkoholat erhitzt Py-α-Aethoxylcinchoninsäure, $C_9H_5N(OC_2H_5)(COOH)$ (Königs und Körner[3]).

B-1-Brom-4-Chinolinbenzcarbonsäure, $C_9H_5NBr(COOH)$ (Orthobromanachinolinbenzcarbonsäure). Entsteht aus der Parabrom-

---

[1]) B. (1885) 18, 365 u. 1310. — [2]) B. (1879) 12, 100. — [3]) B. (1883) 16, 2153.

metaamidobenzoësäure, $C_6H_3BrNH_2COOH$ ($COOH : NH_2 : Br = 1 : 3 : 4$) beim Erhitzen mit Orthonitrophenol, Glycerin und Schwefelsäure (Lellmann und Alt[1]).

Weisses Pulver. Schmelzpunkt 275°. In Wasser nahezu unlöslich. Wird durch Zinn und Salzsäure zu Tetrahydrochinolinanacarbonsäure, $C_9H_{10}N.COOH$ (s. d.), reducirt.

$[C_9H_5Br(COOH)N.HCl]_2PtCl_4 + 4H_2O$. Krystalle.

Py-α-chlor-β-chinolincarbonsäure, $C_9H_5NCl.(COOH)$. Entsteht bei der Einwirkung von Chlorphosphor auf Py-α-Oxy-β-chinolincarbonsäure, $C_9H_5N(OH)(COOH)$ (Friedländer und Göhring[2]).

Lange, weisse Nadeln. Schmelzpunkt 200°. (Beim Schmelzen theilweise in Kohlensäure und Chlorchinolin zerfallend.) Wird durch Erhitzen mit alkoholischem Kali in Py-α-Aethoxy-β-chinolincarbonsäure, $C_9H_5N(OC_2H_5)(COOH)$ (s. d.), übergeführt.

Sulfoderivate der Chinolinmonocarbonsäuren.

Die Sulfoderivate der Chinolinmonocarbonsäuren entstehen bei der Einwirkung von Pyroschwefelsäure auf die Chinolincarbonsäuren, oder bei directer Sulfurirung ihrer Reductionsproducte. Im letzteren Falle wirkt die Schwefelsäure gleichzeitig auch oxydirend (s. die Di- und Trisulfochinolincarbonsäure).

Die Sulfochinolincarbonsäuren sind bisher nur wenig untersucht, und ist die Stellung der Sulfogruppen in ihnen noch unbekannt.

Alpha-Sulfocinchoninsäure, $C_9H_5N(SO_2OH)COOH + H_2O$. Entsteht beim Erhitzen von Cinchoninsäure mit Phosphorsäureanhydrid und concentrirter Schwefelsäure (Weidel und Cobenzl[3]).

Farblose, durchsichtige, glasglänzende, trikline Krystalle. Starke, zweibasische Säure. Beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 250° lagert sich die α-Säure um in β-Sulfocinchoninsäure. Beim Schmelzen mit Kali bildet sie α-Oxycinchoninsäure.

$(NH_4)_2C_{10}H_5NSO_5 + 2H_2O$. Grosse, monokline Tafeln. — $Ca.C_{10}H_5NSO_5 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Kleine Nadeln. — $Ba.C_{10}H_5NSO_5 + 3H_2O$. Trikline Kryställchen. — $Pb.C_{10}H_5NSO_5 + H_2O$. Kugelförmig vereinigte Nadeln. — $Cu.C_{10}H_5NSO_5 + H_2O$. Mikroskopisch kleine, grüne Krystalle.

Beta-Sulfocinchoninsäure, $C_9H_5N(SO_2OH)(COOH) + 2H_2O$. Entsteht beim Erhitzen von Cinchoninsäure mit Vitriolöl und Phosphor-

---

[1]) A. 237, 307 u. B. (1887) 20, R. 170. — [2]) B. (1884) 17, 460. — [3]) M. 1, 844.

säureanhydrid, und beim Erhitzen von α-Cinchoninsulfosäure mit rauchender Schwefelsäure auf 270° (Weidel[1]).

Farblose, feine Nadeln.

$NH_4 . C_{10}H_6N . SO_5 + 2 H_2O$. Feine, weisse, seideglänzende Nadeln. — $Ba . C_{10}H_5NSO_5 + H_2O$. Kleine, abgestumpfte Prismen. — $Pb . C_{10}H_5NSO_5 + 4 H_2O$. Perlmutterglänzende, kleine Blättchen.

Disulfo-Py-γ-chinolincarbonsäure, $C_9H_4N(SO_2OH)_2(COOH)$ (Disulfocinchoninsäure). Bildet sich beim Erhitzen der α-Monosulfocinchoninsäure mit Schwefelsäureanhydrid auf 240° (Weidel und Cobenzl[2]); sowie ferner beim Erhitzen der Tetrahydrocinchoninsäure mit concentrirter Schwefelsäure auf 300° (Weidel[3]), neben Trisulfocinchoninsäure.

Baryumsalz: Weisse Nadeln.

Trisulfo-Py-γ-chinolincarbonsäure, $C_9H_3N(SO_2OH)_3(COOH)$. Entsteht neben der Disulfo-Py-γ-chinolincarbonsäure bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Tetrahydrocinchoninsäure (Weidel[3]).

Natriumsalz: Krystallinische Krusten.

Nitrochinolincarbonsäuren.

Von Nitrochinolincarbonsäuren ist bisher nur eine einzige dargestellt, die bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Chinaldin unter gleichzeitiger Oxydation und Nitrirung dieser Base entsteht.

Nitro-Py-α-chinolincarbonsäure, $C_9H_5N.NO_2.(COOH)$. Entsteht bei der Einwirkung concentrirter Salpetersäure auf Chinaldin bei längerem Kochen (Döbner und v. Miller[4]).

Farblose Krystalle. Schmelzpunkt 219 bis 220°. Die Stellung der Nitrogruppe ist noch unbekannt.

$C_9H_5N(NO_2)COOAg$. Farbloses, krystallinisches Pulver.

Oxychinolincarbonsäuren.

Durch Eintritt einer Hydroxyl- und einer Carboxyl-Gruppe in das Chinolin entstehen die Oxychinolincarbonsäuren.

Diese Säuren sind mit den Oxysäuren der aromatischen Reihe vergleichbar (Salicylsäure etc.). Man kann die Oxychinolincarbonsäuren ebenso als Carboxylderivate eines Chinophenols (Oxychinolins) auffassen, wie als Hydroxylderivate einer Chinolincarbonsäure.

Die Oxychinolincarbonsäuren sind zu gleicher Zeit Phenole, Car-

---

[1]) M. 2, 565. — [2]) M. 1, 868. — [3]) M. 3, 74. — [4]) B. (1882) 15, 3076.

bonsäuren und tertiäre Amine, vereinigen also den Charakter dreier Körpertypen.

Es sind Oxychinolinmonocarbonsäuren bekannt, welche beide Substituenten (Hydroxyl und Carboxyl) im Benzol- oder Pyridinkern, und ebenso solche, die die beiden Substituenten auf den Benzol- und Pyridinkern vertheilt enthalten.

Die Oxychinolincarbonsäuren finden sich zum Theil fertig gebildet in der Natur vor, und beanspruchen daher einiges Interesse, z. B. die Kynurensäure, die im Hundeharn sich vorfindet.

Ein Derivat einer Oxychinolincarbonsäure bildet sich bei der Oxydation des Chinins: die Chininsäure, der Methyläther der Xanthochinsäure. Oxychinolincarbonsäuren bilden sich auch bei der Kalischmelze von Sulfochinolincarbonsäuren, $C_9H_5N(CO_2H)(SO_3H)$:

$$C_9H_5N(CO_2H)SO_3H + KOH = SO_3KH + C_9H_5N.(CO_2H)(OH);$$

so z. B. die α- und β-Oxycinchoninsäure.

Ferner entstehen Oxychinolincarbonsäuren bei der Kalischmelze von Chinolincarbonsäuren. Cinchoninsäure, $C_{10}H_7NO_2$, z. B. liefert bei der Kalischmelze Oxycinchoninsäure, $C_{10}H_7NO_3$, nach der Gleichung:

$$C_9H_6(CO_2H)N + KOH = H_2 + C_9H_5(OH)(CO_2K)N.$$

Eine Oxychinolincarbonsäure, die Oxycinchoninsäure, ist durch Erhitzen der Chlorcinchoninsäure mit Wasser auf höhere Temperatur erhalten worden:

$$C_9H_5NCl(COOH) + HOH = C_9H_5N(OH)(COOH) + HCl.$$

Werden die Py-α-Chlorchinolincarbonsäuren in gleicher Weise mit Natriumäthylalkoholat erhitzt, so entstehen die Py-α-Aethoxylchinolincarbonsäuren, $C_9H_5N(OC_2H_5)(COOH)$.

Oxychinolincarbonsäuren, welche die Carboxylgruppe im Benzolkern enthalten, können ferner synthetisch nach ähnlichen Reactionen wie die Oxybenzoësäuren erhalten werden: durch Erhitzen der Alkalisalze der Oxychinoline, $C_9H_6N(OK)$, mit flüssiger Kohlensäure auf höhere Temperatur:

$$C_9H_6N(OK) + CO_2 = C_9H_5N(OH)(COOK),$$

oder auch beim Erhitzen der Oxychinoline mit Tetrachlorkohlenstoff und Aetzkali:

$$C_9H_6N(OH) + CCl_4 + 6KOH$$
$$= C_9H_5N(OK)(COOK) + 4KCl + 4H_2O.$$

Eine gleichfalls im Benzolkern substituirte Oxychinolincarbonsäure kann weiter durch Entschwefelung einer synthetisch (aus Oxychinolin und xanthogensaurem Kalium) dargestellten Oxydithiochinolincarbonsäure, $C_9H_5N(OH)(CS_2H)$ (s. S. 390), beim Erhitzen mit Quecksilberchlorid, gewonnen werden.

Auch aus dem Orthoamidobenzaldehyd ist durch Condensation mit Malonsäure eine Oxychinolincarbonsäure, die Py-α-Oxy-β-chinolincarbonsäure, gebildet worden:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH.O \\ NH_2 \end{matrix}\right. + \begin{matrix} CH_2.COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH{=}C.COOH \\ \quad | \\ N{=}C(OH) \end{matrix}\right. + 2H_2O.$$

Die Oxychinolincarbonsäuren spalten beim Erhitzen leicht Kohlensäure ab und gehen in Oxychinoline über:

$$C_9H_5N(OH)(COOH) = C_9H_6N(OH) + CO_2.$$

Die Oxychinolincarbonsäuren verbinden sich sowohl mit Basen wie mit Säuren zu Salzen. Mit Basen bilden sie basische und saure Salze, je nachdem die Phenolhydroxylgruppe der Substitution durch das Metall mit unterliegt oder nicht.

I. Im Benzolkern substituirte Oxychinolincarbonsäuren.

B-1-Oxy-2-chinolinbenzcarbonsäure, $C_9H_5N(OH)(COOH) + H_2O$. Entsteht beim Erhitzen von Orthooxychinolinnatrium mit Kohlensäure im Autoclaven auf 140 bis 150° (Schmitt und Engelmann[1]).

Gelbe Prismen. Zerfällt beim Erhitzen auf 237 bis 250° unter Schmelzung in Kohlensäure und Orthooxychinolin. Mit tiefgelber Farbe in Wasser und heissem Alkohol löslich. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid violettroth bis tiefbraun gefärbt, durch Eisenvitriol nicht verändert. Wird durch Zinn und Salzsäure zu Tetrahydroorthooxychinolincarbonsäure reducirt. Giebt beim Erwärmen mit starker Salpetersäure Dinitrooxychinolin (s. S. 323). Ueber die physiologische Wirkungsweise dieser der Salicylsäure in ihrer Bildungsweise und Zusammensetzung entsprechenden Verbindung ist noch nichts bekannt[2].

$C_9H_5N(OH)COONH_4 + H_2O$. Schwach gelbliche, glänzende Nadeln. — $[C_9H_5N(OH)COO]_2Ba + 2H_2O$. Lange, seideglänzende Nadeln. — $C_9H_5N\left\langle\begin{matrix} O \\ COO \end{matrix}\right\rangle Ba$. Schwer löslicher, amorpher, weissgelber Niederschlag. — $C_9H_5N(OH)COOC_6H_5$. Farblose, kurze Prismen. Schmelzpunkt 225 bis 226°.

$C_9H_5(OH)(COOH)N.HCl$. Grosse Prismen. Wird durch Wasser zerlegt. — Nitrat: Gelbe Nadeln.

Mononitroorthooxychinolincarbonsäure, $C_9H_4N(NO_2)(OH)(COOH)$. Bildet sich beim Behandeln des durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure (spec. Gew. 1,2) auf die Oxy-

---

[1]) B. (1887) 20, 1217 u. 2690. D. R. P. Kl. 12, Nr. 39662 vom 11. August 1886. — [2]) Nach Królikowski und Nencki wird die Säure zum grössten Theil unverändert mit dem Harn abgeschieden, M. 9, 208 ff.

chinolincarbonsäure erhaltenen Nitrates mit Eisessig auf dem Wasserbade [Schmitt und Engelmann[1]), Kürzel[2])].

Feine, goldglänzende Nadeln. Schmilzt (unter Kohlensäureabspaltung) bei 265 bis 270°, und bildet dann ein Mononitrooxychinolin.

Verbindet sich nicht mehr mit Säuren zu Salzen. Bildet keine basischen Salze wie die Oxychinolincarbonsäure.

$C_9H_4N(NO_2)(OH)COONH_4$. Gelbe Nadeln. — $[C_9H_4N(NO_2)(OH)COO]_2Ba$. Gelbe Nädelchen. — $C_9H_4N(NO_2)(OH)COOAg$. Fleischfarbener Niederschlag. — $C_9H_4N(NO_2)(OH)COOC_2H_5$. Goldgelbe Krystalle. Schmelzpunkt 148 bis 150°.

Amidoorthooxychinolincarbonsäure, $C_9H_4N(NH_2)(OH)(COOH)$. Durch Reduction der entsprechenden Nitrosäure mit Zinn und Salzsäure erhalten (Kürzel[3]).

Stahlblaue bis schwarze Nadeln. Schmelzpunkt 243 bis 245° (unter Kohlensäureentwickelung). Stärker basisch als die Nitroorthooxychinolincarbonsäure. Jedoch werden die Salze der Amidosäure mit anderen Säuren gleichfalls durch heisses Wasser zerlegt.

$C_9H_4N(NH_2)(OH)COONH_4$. Gelbe Nadeln. — $C_9H_4N(NH_2)(OH)(COOH).2HCl$. Gelblichweisses, krystallinisches Pulver. Wird durch heisses Wasser gespalten. — $C_9H_4N(NHCOCH_3)(OCOCH_3)COOH$. Fleischfarbener Niederschlag. Schmelzpunkt 252°.

Diazo-o-oxychinolincarbonsäure, $C_9H_4N(COOH)<{N_2 \atop O}>$ (?). Durch Einwirkung von Natriumnitrit auf die salzsaure oder schwefelsaure Lösung der Amidooxychinolincarbonsäure erhalten (Kürzel[4]).

Gelbes, krystallinisches Pulver.

$(C_{10}H_6N_3O_3Cl)_2.PtCl_4$. Gelbe Prismen.

Orthooxychinolincarbonsäure-azobenzolsulfosäure, $C_9H_4N(OH)(COOH).N_2.C_6H_4SO_2OH$. Entsteht bei der Einwirkung von Diazosulfanilsäure auf o-Oxychinolincarbonsäure (Kürzel[5]).

Violette, glänzende Nadeln. Löslich in Säuren und Alkalien. Giebt mit Zinn und Salzsäure reducirt Amidooxychinolincarbonsäure.

$[C_9H_4N(OH)(COOH).N_2.C_6H_4SO_2O]_2Ca + 6H_2O$. Bräunlichgelbe, sternförmig gruppirte Nadeln. — $N_2<{C_9H_4N(OH)COO \atop C_6H_4.SO_2O}>Ca$. Violetter Niederschlag. — $C_9H_4N(ONa)(COONa).N_2.C_6H_4SO_3Na$. Rothe Nadeln. — $C_9H_4N(OH)(COOH).N_2.C_6H_4SO_3H.HCl$. Cantharidenartig schillernde Nadeln.

Monobrom-B-1-oxychinolincarbonsäure, $C_9H_4NBr(OH)(COOH)$. Entsteht neben Dibromoxychinolin, $C_9H_4NBr_2(OH)$ (s. S. 319), bei der Einwirkung von Brom auf die in siedendem Eisessig suspendirte Orthooxychinolincarbonsäure (Schmitt und Engel-

---

[1]) B. (1887) 20, 2693. — [2]) Ibid. u. Inaug.-Dissert. Rostock 1889, S. 8. — [3]) Inaug.-Dissert. Rostock 1889, S. 12. — [4]) Das. S. 20. — [5]) Das. S. 16.

mann[1]). Wird durch Auskochen des erhaltenen Rohproductes mit Wasser von dem hierin unlöslichen Dibromoxychinolin getrennt.

Verfilzte, citronengelbe Nadeln. Schmelzpunkt 233 bis 235°. Beginnt aber schon bei 200° allmälig in Kohlensäure und Monobromoxychinolin, $C_9H_5NBr(OH)$, zu zerfallen (s. S. 318). Salzsaures Salz: Tafelförmige Krystalle.

B-1-Oxy-3-(?)-chinolincarbonsäure, $C_9H_5N(OH)(COOH) + H_2O$. Entsteht beim Erhitzen einer alkalischen Lösung der B-1-Oxydithiochinolincarbonsäure, $C_9H_5N(OH)CSSH$, oder des Baryumsalzes dieser Säure mit Quecksilberchlorid (Lippmann und Fleissner[2]).

Seideglänzende Nadeln. Schmelzpunkt 256°. Zerfällt beim Schmelzen glatt in Kohlensäure und Orthooxychinolin. In Wasser leicht löslich, schwerer löslich in Alkohol; kaum löslich in Aether, Benzol, Chloroform. Die gelb gefärbte, wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv rothbraun gefärbt. Wird durch Zinn und Salzsäure zu einer Tetrahydrooxychinolincarbonsäure, $C_9H_9N(OH)(COOH)$ (Schmelzpunkt 222°), reducirt.

Diese Säure ist nicht identisch mit irgend einer der anderen bisher dargestellten Oxychinolincarbonsäuren.

Die Carboxylgruppe muss aber in dem Benzolkern sich befinden, da die Dithiooxychinolincarbonsäure, aus welcher diese Säure durch Entschwefelung erhalten wird, bei der Oxydation Chinolinsäure giebt (s. S. 390). Da indessen die beiden anderen bisher dargestellten Oxychinolincarbonsäuren, welche beide Substituenten im Benzolkern enthalten, wahrscheinlich die B-1-2-, bezw. B-1-3-Oxychinolincarbonsäure darstellen (wie ihre der Entstehung der Ortho- und Paraoxybenzoësäure analoge Bildungsweise schliessen lässt), so bleibt für die vorliegende Säure, welche gleichfalls die Hydroxylgruppe in der Orthostellung enthalten muss, nur die B-3-Stellung der Carboxylgruppe übrig.

$C_9H_5N(OH)COOK$. Feine, schwach gelb gefärbte Nadeln. — $[C_9H_5N(OH)COO]_2Ba$. Schwer lösliche Krystalle. — $C_9H_5N(OH)COOAg$. Krystallinisch. — $[C_9H_5N(OH)COO]_2Hg + HgCl_2$. Gelber, krystallinischer, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag. — $C_9H_5(OH)(COOH)N.HCl + 2\frac{1}{2}H_2O$. Feine, weisse Nadeln oder säulenförmige Krystalle. — $[C_9H_5(OH)(COOH)N.HCl]_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Gelbe, feine Krystalle. Wird durch Wasser leicht zersetzt.

B-1-Oxy-4-(?)-chinolinbenzcarbonsäure, $C_9H_5N(OH)(COOH)$. Entsteht beim Erhitzen von Orthooxychinolinkalium mit Tetrachlorkohlenstoff in alkoholischer Lösung (Lippmann und Fleissner[3]).

Eigelbe, glänzende Prismen. Schmelzpunkt 280°. In allen Lösungsmitteln schwer löslich. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt, durch Eisenvitriollösung nicht verändert. Geht bei stärkerem Erhitzen unter Abspaltung von Kohlensäure in Orthooxychinolin

---

[1]) B. (1887) 20, 2694. — [2]) M. 9, 300 u. B. (1888) 21, R. 648. — [3]) B. (1886) 19, 2467 u. M. 8, 311 u. B. (1887) 20, R. 564.

über. Wird durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung zu Chinolinsäure, $C_5H_3N(COOH)_2$, oxydirt. Daraus folgt, dass die Carboxylgruppe im Benzolkern sich befinden muss; die nähere Stellung ist aber noch unbekannt. (Wahrscheinlich nimmt die Carboxylgruppe die B-4-Stellung ein.) Giebt bei der Einwirkung von Brom unter Abspaltung von Kohlensäure Bibromoxychinolin, $C_9H_4NBr_2(OH)$ (s. d.). Wird durch Zinn und Salzsäure zu Tetrahydrooxychinolinbenzcarbonsäure, $C_9H_9N(OH)(COOH)$, reducirt.

$C_9H_5N(OH)COOAg$. Licht citronengelb gefärbte, bald in mikroskopische Nadeln übergehende Flocken. — $C_9H_5N<^{O}_{COO}>Ba$. Weisse, verfilzte Nädelchen. — Salzsaures Salz: In Wasser leicht lösliche, glänzende Nadeln, durch Zusatz von concentrirter Salzsäure aus der wässerigen Lösung wieder ausgeschieden. — Chloroplatinat: Hellgelbe Nadeln.

B-3-Oxychinolinbenzcarbonsäure, $C_9H_5N(OH)(COOH)$. Durch Erhitzen von Paraoxychinolinnatrium mit Tetrachlorkohlenstoff in alkoholischer Lösung erhalten (Lippmann und Fleissner[1]). Entsteht auch beim Erhitzen von Paraoxychinolinkalium mit Kohlensäure im Autoclaven auf 170° (Schmitt und Altschul[2]).

Gelblichweisse, mikroskopische Prismen. Schmelzpunkt 203 bis 204° (unter Zersetzung in Kohlensäure und Paraoxychinolin schmelzend). Die wässerige Lösung der Säure wird durch Eisenchlorid blutroth gefärbt. Wird durch Kaliumpermanganat zu Chinolinsäure, $C_5H_3N(COOH)_2$, oxydirt. Hieraus folgt, dass die Carboxylgruppe im Benzolkern sich befinden muss.

$C_9H_5N(OH)COONH_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Lange, farblose Nadeln. — $[C_9H_5N(OH)COO]_2Ca + 6H_2O$. Braungelbe, glänzende Nadeln. — $[C_9H_5N(OH)COO]_2Ba + 2H_2O$. Prismen. — $C_9H_5N(OH)COOAg$. Weisser Niederschlag. — $C_9H_5N<^{O}_{COO}>Pb + H_2O$. — $C_9H_5(OH)(COOH)N.HCl$. Farblose, lange Nadeln oder kurze, dicke Prismen. Wird durch heisses Wasser wieder zerlegt. — $[C_9H_5(OH)(COOH)N.HCl]_2PtCl_4 + 2H_2O$. Dunkelgelbes Krystallpulver. — Nitrat: Farblose Nadeln. Wird durch Wasser zerlegt.

II. Im Benzolkern und im Pyridinkern substituirte Oxychinolincarbonsäuren.

(sog.) α-Oxycinchoninsäure, $C_9H_5N(OH)(COOH)$. Beim Erhitzen der α-Cinchoninsulfosäure mit Kali entstehend (Weidel und Cobenzl[3]).

Lichtgelbes Krystallpulver. Schmelzpunkt 254 bis 256°. Sublimirbar. Durch Eisenchlorid wird die wässerige Lösung grün gefärbt.

---

[1]) M. 8, 322 u. B. (1887) 20, R. 565. — [2]) B. (1887) 20, 2695. — [3]) M. 1, 850 u. B. (1881) 14, R. 536.

Von Permanganat wird die α-Oxycinchoninsäure zu α-β-γ-Pyridintricarbonsäure oxydirt (s. S. 142).

Bei wiederholter Destillation zerfällt die Oxysäure in Kohlensäure und α-Chinophenol (Orthooxychinolin), $C_9H_6N(OH)$ (s. S. 304).

$Ba.C_{10}H_5NO_3 + H_2O$. Weisse, seideglänzende Nadeln. — $Ba(C_{10}H_6NO_3)_2$. Hellgelbe Krystallkörner. — $Ag.C_{10}H_6NO_3$. Gelblich gefärbte Nadeln. — $Ag.C_{10}H_6NO_3.C_{10}H_7NO_3 + H_2O$. Nadeln. — $C_{10}H_7NO_3.HCl + H_2O$. Kleine, orangegelbe Nadeln oder Prismen. — $(C_{10}H_7NO_3.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Hellgelbe, asbestähnliche Nadeln.

(sog.) β-Oxycinchoninsäure, $C_9H_5N(OH)(COOH) + H_2O$. Metaoxycinchoninsäure. Durch Einwirkung von Aetzkali auf die β-Sulfocinchoninsäure entstehend (Weidel[1]).

Kleine, gelblichweisse, blättchenförmige, mikroskopische Krystalltafeln. Schmelzpunkt 315 bis 320°.

Giebt bei der trockenen Destillation Kohlensäure und Oxychinolin.

Bei der Oxydation mit Permanganat entsteht α-β-γ-Pyridintricarbonsäure.

$Ba(C_{10}H_6NO_3)_2$. Undeutlich krystallinische Krusten. — $C_{10}H_7NO_3.HCl + H_2O$. Feine Nadeln. — $(C_{10}H_7NO_3.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Täfelchen.

Xanthochinsäure, $C_9H_5N(OH)(COOH)$ (B-3-Oxy-Py-γ-chinolincarbonsäure). Entsteht beim Erhitzen von 1 Thl. Chininsäure mit 10 Thln. concentrirter Salzsäure auf 220 bis 230° (Skraup[2]).

Kleine, gelbe Körner. Schmilzt oberhalb 300°; zerfällt dann in B-3-Oxychinolin (s. S. 306) und Kohlensäure. Löst sich leicht in Alkalien und Mineralsäuren mit tiefgelber Farbe.

$(C_{10}H_6NO_3)_2Ca + 10H_2O$. Lichtstrohgelbe, feine Nädelchen. — $(C_{10}H_6NO_3)_2Ba + 6H_2O$. Mattgelbe Krystallkrusten. — $(C_{10}H_6NO_3)_2Cu + H_2O$. Zeisiggelber, flockiger Niederschlag. — $AgC_{10}H_6NO_3 + 2H_2O$. Weissflockiger Niederschlag. — $C_{10}H_7NO_3.HCl + 2H_2O$. Goldgelbe Nadeln oder dunkler gefärbte Blättchen. — $(C_{10}H_7NO_3.HCl)_2PtCl_4 + 6H_2O$. Gelbbraune, glänzende, musivgoldähnliche Nadeln. — $(C_{10}H_7NO_3)_2H_2SO_4 + 3H_2O$. Goldgelbe Prismen.

Chininsäure, $CH_3O.C_9H_5N.CO_2H$ (B-3-Methoxylcinchoninsäure).

COOH
CH_3O
N

Bei der Oxydation von Chinin oder Conchinin (Chinidin) mit Chromsäure entstehend (Skraup[3]).

---

[1]) M. 2, 571 u. B. (1881) 14, R. 2283. — [2]) M. 2, 601. — [3]) M. 2, 592 u. B. (1879) 12, 1104 ff.

Schwach gelblich gefärbte, lange, dünne Prismen; Schmelzpunkt 280°; wird von verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure leicht mit gelber Farbe gelöst. Zeigt in alkoholischer Lösung blauviolette Fluorescenz. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 230° spaltet sie sich in Chlormethyl und Xanthochinsäure, und wird in alkalischer Lösung durch Kaliumpermanganat zu α-β-γ-Pyridintricarbonsäure (s. S. 142) oxydirt. Mit Zinn und Salzsäure behandelt, geht die Chininsäure in Tetrahydrochininsäure, $C_9H_5N(OCH_3)(COOH)$ (s. d.), über (Srpek[1]).

$Ca(C_{11}H_8NO_3)_2 + 2H_2O$. Weisse Nadeln. — $Ba(C_{11}H_8NO_3)_2 + 4H_2O$. — $Cu(C_{11}H_8NO_3)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Lichtgrüner, flockiger Niederschlag. — $Ag.C_{11}H_8NO_3$. Pulverige Masse. — $C_{11}H_9NO_3.HCl + 2H_2O$. Gelbe, trikline Krystalltafeln. — $(C_{11}H_9NO_3.HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$. Lichtgelb gefärbte Nadeln oder dunkelgelbe Prismen.

III. Im Pyridinkern substituirte Oxychinolincarbonsäuren.

Py-α-Oxycinchoninsäure, $C_9H_5N(OH).COOH$ (Py-α-, γ-Oxychinolincarbonsäure oder Carbostyril-γ-carbonsäure). Entsteht beim Schmelzen von Cinchoninsäure mit Aetzkali (Königs[2]); ferner beim Erhitzen von Py-α-Chlorcinchoninsäure mit Wasser auf 170° (Königs und Körner[3]).

Seideglänzende Nadeln. Schmelzpunkt über 310°. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen in gelblichen Nadeln.

Beim Erhitzen der Säure mit Phosphorchlorid entsteht das Chlorid der Py-α-Chlorcinchoninsäure (s. S. 368). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 180° wird amorphes Hydrochinolin, $(C_9H_9N)_2$, gebildet.

Bei Oxydation mit Chamäleonlösung verbrennt die Oxycinchoninsäure zu Oxalsäure und Ammoniak (Königs und Körner[3]).

Beim Destilliren der Säure mit Kalk tritt Verkohlung ein.

Beim Erhitzen des oxycinchoninsauren Silbers, $C_9H_5(OH)N.COOAg$, im Kohlensäurestrom spaltet sich die Oxycinchoninsäure glatt in Kohlensäure und Carbostyril (Königs und Körner[3]).

Py-α-Aethoxylcinchoninsäure, $C_9H_5N(OC_2H_5).CO_2H$. Entsteht beim Erhitzen der Chlorcinchoninsäure mit Natriumalkoholat (Königs und Körner[4]).

Haarförmige Nadeln. Schmelzpunkt 145 bis 146°; erstarrt beim weiteren Erhitzen auf 170° zu einer Krystallmasse, unter Bildung von Oxycinchoninsäureäthyläther. (Es findet also eine intramoleculare Umlagerung statt.) Spaltet, mit Natronkalk oder Kalk erhitzt, keine Kohlensäure ab, leicht dagegen beim Erhitzen des sauren Silbersalzes im Kohlensäurestrom, indem Aethylcarbostyril entsteht.

---

[1]) M. 10, 701. — [2]) B. (1879) 12, 99. — [3]) B. (1883) 16, 2152. — [4]) Ibid. 2154.

$C_9H_5(OC_2H_5)NCO_2Ag + C_9H_5(OC_2H_5)N.CO_2H$. Gelatinöse Fällung. — $[C_9H_5(OC_2H_5)NCO_2H.HCl]_2PtCl_4$. Gelbe Krystalle.

Oxycinchoninsäureäthyläther, $C_9H_5N(OH).CO_2C_2H_5$. Entsteht beim Erhitzen von Aethoxycinchoninsäure über ihren Schmelzpunkt auf 170° (Königs und Körner[1]); ferner aus oxycinchoninsaurem Silber mit Jodäthyl beim Kochen (Königs und Körner[1]).

Nadeln. Schmelzpunkt 206 bis 207°.

Aethoxycinchoninsäureäthyläther, $C_9H_5N(OC_2H_5)CO_2C_2H_5$. Entsteht beim Erhitzen des Silbersalzes der Aethoxycinchoninsäure mit Jodäthyl, sowie neben Aethylcarbostyril bei der trockenen Destillation des äthoxylcinchoninsauren Silbers (Königs und Körner[2]).

Farblose, nadelige Krystalle. Schmelzpunkt 86°.

Carbostyril-β-carbonsäure, $C_9H_5N(OH)(CO_2H)$ (Py-α-Oxy-β-chinolincarbonsäure). Entsteht bei der Einwirkung von Malonsäure auf o-Amidobenzaldehyd (Friedländer und Göhring[3]).

Breite Nadeln oder lange Spiesse (aus Alkohol). Schmelzpunkt oberhalb 320°. Löst sich sehr schwer in Aether. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid braunroth gefärbt. Giebt mit Phosphorchlorid bei 150° α-β-Chlorchinolincarbonsäure, $C_9H_5NCl(COOH)$ (s. S. 368) (Friedländer und Göhring[3]).

β-Carbostyrilcarbonsäure spaltet, wenn ihr Silbersalz erhitzt wird, Kohlensäure ab und liefert Carbostyril.

$(C_{10}H_6NO_3)_2Ba$. Kleine, weisse Nädelchen. — $C_{10}H_5NO_3.Ag_2$. Gelbe Nädelchen.

Py-α-Aethoxychinolin-β-carbonsäure, $C_9H_5N(OC_2H_5)(COOH)$. Entsteht beim Kochen von α-Chlorchinolin-β-carbonsäure mit alkoholischem Kali (Friedländer und Göhring[3]).

Nädelchen. Schmelzpunkt 133°. Schwach basisch. Zerfällt erhitzt in Kohlensäure und Aethylcarbostyril.

Kynurensäure (Oxychinolincarbonsäure), $C_9H_5N(OH)COOH + H_2O$. Im Hundeharn bei Fütterung mit Fett und wenig Fleisch [Liebig[4]), Schneider[5]), O. Schmiedeberg und O. Schultzen[6])].

Noch mehr Kynurensäure liefert der Hundeharn, wenn das Thier ausschliesslich mit Fleisch gefüttert wird [Kretschy[7]), Hofmeister[8])].

Silberglänzende Nadeln (rhombische Prismen). Bei 140 bis 145° verliert die Kynurensäure ihr Krystallwasser und schmilzt dann bei 257 bis 258°. Starke Säure. Beim längeren Schmelzen zerfällt sie in Kohlensäure und Kynurin [Oxychinolin (s. S. 311)]. Beim Glühen mit Zinkstaub im Wasserstoffstrome liefert die Kynurensäure Chinolin, Kohlensäure und Wasser.. Bei der Behandlung mit Bromwasser ent-

---

[1]) B. (1883) 16, 2154. — [2]) Ibid. 2156. — [3]) B. (1884) 17, 460. — [4]) A. 86, 125; 108, 354. — [5]) K. Akad. Ber. 59, 24. — [6]) A. 164, 155. — [7]) B. (1879) 12, 1673 u. M. 2, 58; B. (1881) 14, R. 684. — [8]) Zeitschr. physiol. Chemie 5, 67.

steht Tetrabrom-Kynurin und Kohlensäure (Brieger[1]). Kynurensäure giebt mit Salzsäure und Kaliumchlorat, auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, einen röthlichen Rückstand, der mit Ammoniak befeuchtet sich zunächst braungrün, dann aber smaragdgrün färbt. Beim Erwärmen geht die grüne Färbung in ein schmutziges Violett über (Jaffé[2]).

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung liefert die Kynurensäure Carbostyrilsäure, $C_9H_7NO_5$ (Oxalylorthoamidobenzoësäure, $C_6H_4{<}^{COOH}_{NH.CO.COOH}$, Kretschy[3]):

$$C_{10}H_7NO_3 + O_4 = C_9H_7NO_5 + CO_2.$$

Hieraus folgt zunächst, dass die Carboxyl- und die Hydroxylgruppe der Kynurensäure in dem Pyridinkern enthalten sind.

Welche Stellung beide einnehmen, ist noch nicht aufgeklärt, jedenfalls kann die OH-Gruppe nicht in der α-Stellung stehen (vgl. Skraup, M. **10**, 726 ff.).

$NH_4.C_{10}H_6NO_3$. — $K.C_{10}H_6NO_3 + 2H_2O$. Nadeln. — $Ca(C_{10}H_6NO_3)_2 + 2H_2O$. Feine, schneeweisse, seideglänzende Nadeln. — $Ba(C_{10}H_6NO_3)_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$ (Kretschy; $+ 3H_2O$ Schmiedeberg u. Schultzen). Schüppchen oder Nadeln. — $Cu(C_{10}H_6NO_3)_2 + 2H_2O$. Gelblichgrüner, aus kleinen Nadeln bestehender Niederschlag. — $Ag(C_{10}H_6NO_3) + H_2O$. Dicker, weisser Niederschlag. — $C_{10}H_7NO_3.HCl$.

Dioxychinolincarbonsäuren.

Analog der Bildungsweise der Py-α-Oxy-β-chinolincarbonsäure, $C_9H_5N(OH)(COOH)$, aus Orthoamidobenzaldehyd und Malonsäure (s. S. 378) wird eine Py-α-Aethoxy-γ-hydroxy-β-chinolincarbonsäure (resp. der Aethylester derselben) erhalten bei der Reduction des Orthonitrobenzoylmalonsäureesters:

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}CO{-}CH.COOC_2H_5\\ \qquad|\\ NO_2\quad COOC_2H_5\end{matrix} + 3H_2$$

$$= C_6H_4{<}\begin{matrix}C(OH){=}C.COOC_2H_5\\ \qquad|\\ N \;=\; C(OC_2H_5)\end{matrix} + 3H_2O.$$

Ein Derivat einer zweiten Dioxychinolincarbonsäure entsteht durch Oxydation einer N-Methyltrihydroorthooxychinolincarbonsäure (s. u.).

Beide Dioxychinolincarbonsäuren sind bisher wenig untersucht.

Py-α-Aethoxy-γ-hydroxy-β-chinolincarbonsäure, $C_9H_4N(OC_2H_5)(OH)(COOH)$. Der Aethylester dieser Säure entsteht bei der Einwirkung von Salzsäuregas und Zink (in Form von Zinkblech)

---

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chemie **4**, 89. — [2]) Ibid. **7**, 399 ff. u. B. (1883) **16**, R. 1511. — [3]) M. **4**, 156; **5**, 16.

auf die alkoholische Lösung des Orthonitrobenzoylmalonsäureesters, $NO_2 . C_6H_4CO . CH . (COOC_2H_5)_2$.

Die freie Säure entsteht ferner auch bei der Reduction der letzteren Verbindung mit Zinkstaub und Salzsäure oder Eisessig in der Hitze, neben dem Aethylester. Die freie Säure wurde bisher nicht rein dargestellt (Bischoff[1]).

$C_9H_4N(OC_2H_5)(OH)(COOC_2H_5)$. Farblose, kleine Nadeln. Schmelzpunkt 107°. Die Lösungen des Esters werden durch Eisenchlorid violett gefärbt. Geht bei anhaltendem Kochen mit concentrirter Salzsäure in Py-α-γ-Dioxychinolin, $C_9H_5N(OH)_2$, über.

N-Methyldioxychinolincarbonsäure, $C_9H_3(OH)_2(COOH)(NCH_3)$. Entsteht durch Oxydation der N-Methyltrihydroorthooxychinolincarbonsäure, $C_9H_8(OH)(COOH)(NCH_3)$, im thierischen Organismus (Królikowski und Nencki[2]).

Rhombische Nadeln und Prismen. Schmelzpunkt 254 bis 255°. Wird durch Eisenchlorid in wässeriger Lösung blau gefärbt.

Monocarbonsäuren der Methylchinoline.

Von jedem der sieben verschiedenen Methylchinoline leiten sich der Theorie nach sechs Monocarbonsäuren ab; von diesen somit 42 möglichen Methylchinolincarbonsäuren sind erst wenige Vertreter bekannt.

Bildungsweisen der Methylchinolincarbonsäuren.

I. Methylchinolincarbonsäuren bilden sich durch Oxydation der Homologen des Chinolins mit zwei Alkylgruppen, wobei nur die eine Alkylgruppe oxydirt wird, z. B. $C_9H_5(CH_3)N(C_2H_5)$ giebt:

$$C_9H_5(CH_3)N(C_2H_5) + 2O_3 = 2H_2O + CO_2 + C_9H_5(CH_3)N . CO_2H.$$

Ebenso kann eine Methylchinolincarbonsäure durch Oxydation des entsprechenden Methylchinolinaldehyds gewonnen werden:

$$C_9H_5N(CH_3)CH.O + O = C_9H_5N(CH_3)COOH.$$

II. Monocarbonsäuren des Chinaldins entstehen bei der Behandlung der Amidobenzoësäuren mit Paraldehyd und Salzsäure nach der allgemeinen Gleichung:

$$C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\COOH\end{matrix} + 2C_2H_4O + O = 3H_2O + C_9H_5(CH_3)N . (COOH).$$

III. Eine homologe Chinolincarbonsäure kann ferner erhalten werden durch Condensation von Orthoamidobenzaldehyd mit Acetessigäther:

---

[1]) B. (1889) 22, 388. — [2]) M. 9, 212 u. B. (1888) 21, R. 437.

$$C_6H_4\Big\langle\begin{array}{l}CH.O\\NH_2\end{array} + \begin{array}{l}CH_2.COOC_2H_5\\|\\CO.CH_3\end{array}$$

$$= C_6H_4\Big\langle\begin{array}{l}CH{=}C.COOC_2H_5\\\quad\;\;|\\N = C.CH_3\end{array} + 2\,H_2O.$$

(vgl. S. 237).

IV. Isatinsäure giebt bei der Condensation mit Aceton in alkalischer Lösung gleichfalls eine Methylchinolincarbonsäure:

$$C_6H_4\Big\langle\begin{array}{l}CO.COOH\\NH_2\end{array} + \begin{array}{l}CHHH\\|\\CO.CH_3\end{array} = C_6H_4\Big\langle\begin{array}{l}C(COOH){=}CH\\\quad\;\;|\\N{=}C.CH_3\end{array} + 2\,H_2O.$$

V. Endlich können homologe Chinolincarbonsäuren erhalten werden durch Condensation von Anilin (1 Mol.) mit Brenztraubensäure (2 Mol.), oder mit Brenztraubensäure (1 Mol.) und einem Aldehyd (1 Mol.) bei Gegenwart von Salzsäure:

$$C_6H_4\Big\langle\begin{array}{l}H\\NH_2\end{array} + \begin{array}{l}CO.COOH\\|\\CHH_2\\CO.CH_3\\|\\COOH\end{array} = C_6H_4\Big\langle\begin{array}{l}C(COOH){=}CH\\\quad\;\;|\\N{=}C.CH_3\end{array} + CO_2 + 2\,H_2O + H_2,$$

oder:

$$C_6H_4\Big\langle\begin{array}{l}H\\NH_2\end{array} + \begin{array}{l}CO.COOH\\|\\CHH_2\\CO.CH_3\\|\\H\end{array} = C_6H_4\Big\langle\begin{array}{l}C(COOH){=}CH\\\quad\;\;|\\N{=}C.CH_3\end{array} + 2\,H_2O + H_2.$$

Werden bei der letzteren Reaction statt des Acetaldehyds die homologen Aldehyde der Fettreihe, oder Aldehyde der aromatischen Reihe verwandt, so entstehen die entsprechenden in der Py-α-Stellung alkylirten Chinolincarbonsäuren (s. u.).

Die Methylchinolincarbonsäuren sind schwächer basisch als die Chinolinbasen selbst; ihre Salze mit Säuren werden durch Wasser theilweise zerlegt. Andererseits bilden sie auch mit Metallen wohl charakterisirte Salze. Beim Erhitzen der freien Säuren oder ihrer Calciumsalze werden Methylchinoline gebildet.

Die Constitution der verschiedenen Methylchinoline ergiebt sich aus ihren synthetischen Bildungsweisen.

a) Im Benzolkern substituirte Methylchinolincarbonsäuren.

Nur eine hierher gehörige Säure ist bisher bekannt geworden, die:

B-1-Methyl-4-chinolincarbonsäure, $C_9H_5N(CH_3)(COOH)$. Durch Oxydation des B-1-4-Dimethylchinolins, $C_9H_5N(CH_3)_2$ (s. S. 260), mit Salpetersäure erhalten (Lellmann und Alt[1]).

Weisses Pulver. Schmelzpunkt 286°. Giebt bei der Destillation mit Kalk B-1-Methylchinolin, $C_9H_6NCH_3$.

$C_9H_5(CH_3)(COOH)N.HCl + H_2O$. Seideglänzende, farblose Nadeln. Durch Wasser theilweise zerlegt. — $[C_9H_5(CH_3)(COOH)N.HCl]_2.PtCl_4 + 6H_2O$. Feine, lange, gelbe Nadeln. — $[C_9H_5N(CH_3)(COO)]_2Ca$. Krystallinisch.

b) Im Benzolkern und im Pyridinkern substituirte Methylchinolincarbonsäuren.

Orthochinaldincarbonsäure, $C_9H_5N(CH_3)COOH + {}^1/_2 H_2O$ (Py-1-Methyl-B-1-chinolincarbonsäure). Entsteht bei der Einwirkung von Aldehyd auf o-Amidobenzoësäure (Anthranilsäure) bei Gegenwart von Salzsäure (Doebner und v. Miller[2]).

Farblose Nadeln. Schmelzpunkt 151°.

$C_{11}H_9NO_2.HCl$. Schiefe, concentrisch gruppirte Täfelchen. — $(C_{11}H_9NO_2.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Rothe, rhombische Prismen. — $(C_{11}H_8NO_2)_2Cu + 1^1/_2 H_2O$. Dunkelgrüne, kleine Nadeln.

Meta(-ana-?)chinaldincarbonsäure, $C_9H_5N(CH_3)COOH$ (Py-1-Methyl-B-2-(?-4-?)-chinolincarbonsäure). Entsteht bei der Condensation von m-Amidobenzoësäure und Paraldehyd mittelst Salzsäure (Doebner und v. Miller[3]), sowie ferner durch Oxydation des m-Chinaldinaldehyds (s. S. 360) (Eckhardt[4]).

Lange, seideglänzende Nadeln. Schmelzpunkt 285°. Sublimirbar.

$C_{11}H_9NO_2.HCl + H_2O$. Kleine Tafeln. — $(C_{11}H_9NO_2.HCl)_2PtCl_4$. Monokline Prismen. — $(C_{11}H_9NO_2)_2Cr_2O_7H_2$. Goldgelbe, büschelförmig vereinigte Nadeln. — $(C_{11}H_8NO_2)_2Ca + 2H_2O$. Prismen. — $(C_{11}H_8NO_2)Ag$. Krystallinische Masse. — $(C_{11}H_8NO_2)_2Cu + 3H_2O$. Hellgrüne Täfelchen.

Parachinaldincarbonsäure, $C_9H_5N.(CH_3)(COOH)$ (Py-1-Methyl-B-3-chinolincarbonsäure). Entsteht bei der Einwirkung von Aldehyd auf P-Amidobenzoësäure bei Gegenwart von Salzsäure (Doebner und v. Miller[5]).

Feine, weisse Nadeln. Schmelzpunkt 259°. Sublimirbar.

$C_{11}H_9NO_2.HCl + H_2O$. Lange, feine Nadeln oder Prismen. — $(C_{11}H_9NO_2.HCl)_2 + PtCl_4 + 4H_2O$. Monokline Tafeln. — $(C_{11}H_9NO_2)_2H_2Cr_2O_7$. Rothe Nadeln. — $(C_{11}H_8NO_2)_2Ca + 2H_2O$. Federartig gruppirte Krystalle. — $C_{11}H_8NO_2Ag$. Schwer lösliches, krystallinisches Pulver. — $(C_{11}H_8NO_2)_2Cu + 6H_2O$. Concentrisch verwachsene Blättchen.

---

[1]) A. 237, 307 ff. — [2]) B. (1884) 17, 943. — [3]) Ibid. 941. — [4]) B. (1889) 22, 280. — [5]) B. (1884) 17, 938.

c) Im Pyridinkern substituirte Methylchinolincarbonsäuren.

Py-α-Methylchinolin-β-carbonsäure, Chinaldin-β-carbonure, $C_9H_5N(CH_3)(COOH)$. Durch Oxydation des Py-α-β-Dimethylinolins, $C_9H_5N(CH_3)_2$, mit Chromsäure erhalten (Rohde[1]). Entsteht im Erhitzen ihres Aethylesters, $C_{11}H_8NO_2.(C_2H_5)$, mit alkoholischer .tronlauge auf dem Wasserbade oder mit wässeriger Salzsäure auf 120⁰ . Friedländer und Göhring[2]).

Farblose, breite Nädelchen. Schmelzpunkt 234⁰. Zerfällt, über den hmelzpunkt erhitzt, in Kohlensäure und Chinaldin.

Py-α-Methylchinolin-β-carbonsäureäthyläther, $H_5N(CH_3)COOC_2H_5$. Entsteht beim Versetzen einer wässerigen sung von o-Amidobenzaldehyd mit einer alkalischen Lösung von etessigäther (P. Friedländer und Göhring[3]).

Lange, weisse Nadeln. Schmelzpunkt 71⁰. Destillirt unzersetzt; sitzt noch basische Eigenschaften.

$(C_{13}H_{13}NO_2.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Goldgelbe Nadeln.

Aniluvitoninsäure, $C_9H_5N(CH_3)COOH + H_2O$ (Py-α-ethyl-γ-chinolincarbonsäure). Durch Oxydation des Py-α-γ-Dimethylinolins, $C_9H_5N(CH_3)_2$, mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung halten (Beyer[4]). Entsteht ferner durch Condensation von Brenzaubensäure mit Anilin (Böttinger[5]), sowie beim Erwärmen von Isatin it fünfprocentiger Natronlauge und überschüssigem Aceton auf dem 'asserbade (Pfitzinger[6]).

Nadeln oder Blättchen. Schmelzpunkt 241 bis 242⁰. Sublimirt im Theil unzersetzt.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht Pyridintriırbonsäure.

Bei der Destillation der Aniluvitoninsäure mit Kalk entsteht reines y-α-Methylchinolin [Böttinger[7]), Küsel[8])].

Py-β-Methylchinolin-α-carbonsäure, $C_9H_5N(CH_3)COOH$. ntsteht bei der Oxydation des Py-β-Methyl-α-äthylchinolins (s. S. 264) it Chromsäure in schwefelsaurer Lösung (Döbner, v. Miller und ugler[9]).

Farblose Krystalle. Schmelzpunkt 140⁰. Bildet bei der Destillation it Natronkalk β-Methylchinolin (s. S. 255).

Py-γ-Methylchinolin-α-carbonsäure, $C_9H_5(CH_3)COOH$ (Lepiin-α-carbonsäure). Erhalten durch Oxydation des Flavenols (Bestorn und O. Fischer[10]).

---

1) B. (1889) 22, 267. — 2) B. (1883) 16, 1837. — 3) Ibid. — 4) J. pr. Ch. , 393 ff. u. B. (1886) 19, R. 344. — 5) A. 188, 336 u. 191, 321. B. (1877) , 367, 818 u. 1517; (1878) 11, R. 804; (1881) 14, 90 u. 133; (1883) 16, 1924 2357. — 6) J. pr. Ch. 33, 100 u. 38, 582. B. (1886) 19, R. 69. — 7) B. 80) 13, 2165. — 8) B. (1886) 19, 2249. — 9) B. (1884) 17, 1715. — 10) B. (1883) , 70.

Schwach gelblich gefärbte Nadeln. Schmilzt bei 182° unter stürmischer Kohlensäureentwickelung und Zersetzung in Lepidin; bildet ebenso bei der Destillation mit Kalk Lepidin.

$(C_{11}H_{10}NO_2.Cl)_2PtCl_4$. Goldgelbe Tafeln. — $C_{11}H_8NO_2Ag$. Voluminöser, gelatinöser Niederschlag, der beim Kochen dichter wird. — $C_{11}H_9NO_2.HCl + H_2O$. Lange Nadeln. — $(C_{11}H_9NO_2.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber Niederschlag. — $C_{11}H_9NO_2.HBr + 2H_2O$. Grosse, prismatische Krystalle oder spiessige Krystalle (mit 1/2 Mol. H_2O). — $Ba(C_{11}H_9NO_2)_2$. Nadeln. — $C_{11}H_9NO_2.Ag$. Blättchen.

Die höheren homologen Chinolincarbonsäuren.

Zur Darstellung der kohlenstoffreicheren homologen Chinolincarbonsäuren können ähnliche Reactionen wie zur Gewinnung der Methylchinolincarbonsäuren benutzt werden.

Diese Säuren entstehen:

1) Durch theilweise Oxydation mehrfach substituirter homologer Chinolinbasen. So wird z. B. durch Oxydation des Py-α-Propyl-β-äthylchinolins die Py-β-Aethyl-α-chinolincarbonsäure gewonnen.

Ebenso ist auch eine Trimethylchinolincarbonsäure durch Oxydation des Trimethylchinolinaldehyds, $C_9H_3N(CH_3)_3.CHO$, erhalten worden.

2) Methylisatin giebt bei der Condensation mit Aceton in alkalischer Lösung eine B-3-Methyl-α-methylcinchoninsäure, $C_9H_4N(CH_3)_2(COOH)$ (vgl. die Bildung der Aniluvitoninsäure aus Isatinsäure).

3) Brenztraubensäure wird durch Condensation mit Anilin und den kohlenstoffreicheren Aldehyden der Fettreihe in solche homologe Chinolincarbonsäuren umgewandelt, welche in der Py-α-Stellung alkylsubstituirt sind:

$$C_6H_4\left\langle{H \atop NH_2}\right. + \begin{matrix}CO.COOH\\ | \\ CHH_2\\ CO.C_xH_y\\ | \\ H\end{matrix} = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(COOH)=CH\\ |\\ N=C.C_xH_y\end{matrix}\right. + 2H_2O + H_2.$$

Py-α-Aethylcinchoninsäure, $C_9H_5N(C_2H_5)(COOH) + 2H_2O$ (Py-α-Aethyl-γ-chinolincarbonsäure). Entsteht durch Condensation von gleichen Molecülen Propylaldehyd, Brenztraubensäure und Anilin in alkoholischer Lösung (Döbner[1]).

Weisse Nadeln oder Blättchen. Schmelzpunkt 173°. In Wasser,

[1] B. (1887) **20**, 278; A. **242**, 270; B. (1888) **21**, R. 12.

Alkohol und Aether löslich. Giebt bei der Destillation mit Natronkalk Py-α-Aethylchinolin, $C_9H_6NC_2H_5$ (s. S. 262).

$C_9H_5N(C_2H_5)COOAg$. Weisser, schwer löslicher Niederschlag. — $C_9H_5(C_2H_5)(COOH)N.HCl$. Farblose Krystalle. — $[C_9H_5(C_2H_5)(COOH)N.HCl]_2PtCl_4 + H_2O$. Orangegelbe Nädelchen.

Py-β-Aethylchinaldinsäure, $C_9H_5N(C_2H_5)(COOH) + \frac{1}{2}H_2O$ (Py-β-Aethyl-α-chinolincarbonsäure). Durch Oxydation des Py-α-Propyl-β-äthylchinolins, $C_9H_5N(C_3H_7)(C_2H_5)$ (s. S. 267), mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung erhalten (Döbner, v. Miller und Kahn[1]).

Feine Nadeln. Schmelzpunkt 148°. Bildet bei der trockenen Destillation unter Abspaltung von Kohlensäure Py-β-Aethylchinolin, $C_9H_6N(C_2H_5)$ (s. S. 262).

$[C_9H_5N(C_2H_5)COO]_2Cu$. Blaugrüne, kleine Nadeln. — Platindoppelsalz: Nadeln. — Pikrat: Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 153°.

B-1-Methylchinaldin-B-3-carbonsäure, $C_9H_4N(CH_3)_2(COOH)$. Durch Oxydation des B-1-3-Dimethylchinaldins, $C_9H_4N(CH_3)_3$ (s. S. 264), mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung erhalten (Panajotow[2]).

Farblose, kleine Nadeln. Nicht unzersetzt schmelzbar; theilweise sublimirbar. Geht bei der Destillation mit Kalk in B-1-Methylchinaldin, $C_9H_5N(CH_3)_2$ (s. S. 260), über.

$C_9H_4N(CH_3)_2COOAg + H_2O$. Weisser Niederschlag. — $[C_9H_4N(CH_3)_2COO]_2Ba$. Farblose Nadeln. — $[C_9H_4(CH_3)_2(COOH)N.HCl]_2PtCl_4 + 4H_2O$. Orangegelbe Nadeln. — $C_9H_4N(CH_3)_2(COOH).C_6H_2(NO_2)_3OH + H_2O$. Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 221°.

B-3-Methyl-Py-α-methylcinchoninsäure, $C_9H_4N(CH_3)_2(COOH)$. Durch Condensation von Aceton und Methylisatin in alkalischer Lösung erhalten (Pfitzinger[3]).

Glänzende Blättchen. Schmelzpunkt 261 bis 262°.

Py-α-Isopropylcinchoninsäure, $C_9H_5N(C_3H_7)COOH + 1\frac{1}{2}H_2O$ (Py-α-Isopropyl-γ-chinolincarbonsäure). Durch Erwärmen von Isobutylaldehyd, Brenztraubensäure und Anilin in alkoholischer Lösung erhalten (Döbner[4]). Daneben entsteht in geringer Menge ein neutraler Körper von der Zusammensetzung $C_{19}H_{20}N_2O$ [Dianilid einer Isobutylidenbrenztraubensäure: $(CH_3)_2.CH.CH{=}CHC({=}NC_6H_5).CO.NHC_6H_5$?], von dem die Säure durch Behandeln mit Alkalien getrennt wird.

Nahezu farblose oder hellgelbe Nadeln oder Prismen. Schmelzpunkt 146° (wasserfrei). Wird bei der Destillation mit Natronkalk in Py-α-Isopropylchinolin, $C_9H_6N.C_3H_7$, übergeführt (s. S. 264).

$C_9H_5N(C_3H_7)COOAg$. Weisser, schwer löslicher Niederschlag. — $C_9H_5(C_3H_7)(COOH)N.HCl$. Farblose Blättchen. — $[C_9H_5(C_3H_7)(COOH)N.HCl]_2PtCl_4 + H_2O$. Fleischfarbene Nadeln. — $C_9H_5(C_3H_7)(COOH)N.HCl.AuCl_3$. — Citronengelbe, kleine Nadeln.

[1]) B. (1885) 18, 3368. — [2]) B. (1887) 20, 38. — [3]) J. pr. Ch. 38, 584. — [4]) B. (1887) 20, 279 u. A. 242, 276.

Py-β-Isopropylchinaldinsäure, $C_9H_5N(C_3H_7)(COOH)$ (Py-β-Isopropyl-α-chinolincarbonsäure). Durch Oxydation des Py-α-Isobutyl-β-isopropylchinolins, $C_9H_5N(C_4H_9)(C_3H_7)$ (s. S. 267) mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung erhalten (Döbner, v. Miller und Spady[1]).

Farblose, prismatische Blättchen. Schmelzpunkt 188 bis 189°. Sublimirbar. Giebt bei der trockenen Destillation für sich Py-β-Isopropylchinolin, $C_9H_6N.C_3H_7$ (s. S. 265); bildet dagegen, mit Aetzkalk erhitzt, Chinolin und Dichinolyl, $C_{18}H_{12}N_2$. Es wird also unter diesen Umständen nicht nur Kohlensäure, sondern auch die Isopropylgruppe abgespalten.

$C_9H_5N(C_3H_7)(COOAg) + C_9H_5N(C_3H_7)(COOH).HNO_3$. Mikroskopische, feine Nädelchen. — $[C_9H_5(C_3H_7)(COOH)N.HCl]_2PtCl_4$. Orangefarbene, prismatische Krystalle.

B-3-Methyl-Py-α-äthylchinolin-β-carbonsäure, $C_9H_4N(CH_3)(C_2H_5)(COOH) + H_2O$. Entsteht durch Oxydation des Py-α-Aethyl-β-methyl-B-3-toluchinolins, $C_9H_4N(C_2H_5)(CH_3)_2$, mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung (Harz[2]).

Bräunlich gefärbte, dicke Nadeln oder kurze Prismen. Schmelzpunkt 142 bis 143°. Zerfällt bei höherem Erhitzen in Kohlensäure und Py-α-Aethyl-B-3-methylchinolin, $C_9H_5N(C_2H_5)(CH_3)$.

$C_9H_4N(CH_3)(C_2H_5)COONa + 3H_2O$. Glänzende, bräunlichgraue Krystalle. — $[C_9H_4N.(CH_3)(C_2H_5)COO]_2.Ba + 1/2 H_2O$. Gelbliche Nadeln. — $[C_9H_4N(CH_3)(C_2H_5)COO]_2Cu$. Blauer, krystallinischer Niederschlag. — $[C_9H_4N(CH_3)(C_2H_5)COO]_2AgH$. Farbloser Niederschlag. — $C_9H_4N(CH_3)(C_2H_5)COOC_2H_5$. Nadeln. Schmilzt zwischen 170 und 190°.

Trimethylchinolincarbonsäure, $C_9H_3N(CH_3)_3(COOH)$. Durch Oxydation des Trimethylchinolinaldehyds, $C_9H_3N(CH_3)_3CHO$ (s. S. 361), mit ammoniakalischer Silberlösung erhalten (Einhorn[3]).

Nädelchen. Schmelzpunkt 224°. Die Stellung der drei Methylgruppen ist noch unbekannt.

Py-α-Isobutylcinchoninsäure, $C_9H_5N(C_4H_9)(COOH) + 1^1/_2 H_2O$. Bildet sich beim mehrstündigen Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Isovaleraldehyd, Brenztraubensäure und Anilin (Döbner[4]).

Atlasglänzende, weisse Blättchen. Schmelzpunkt 186°. Wird durch Erhitzen mit Natronkalk in Py-α-Isobutylchinolin übergeführt (s. S. 266).

$C_9H_5N(C_4H_9)COOAg$. Flockiger, schwer löslicher, weisser Niederschlag. — $C_9H_5(C_4H_9)(COOH)N.HCl + H_2O$. Farblose Blättchen. — $[C_9H_5(C_4H_9)(COOH)N.HCl]_2.PtCl_4$. Körnige, gelbe Krystalle.

---

[1]) B. (1885) 18, 3379. — [2]) Ibid. 3393. — [3]) Ibid. 3145. — [4]) B. (1887) 20, 279 u. A. 242, 280.

Homologe Oxychinolincarbonsäuren.

Es sind nur wenige kohlenstoffreichere Oxychinolincarbonsäuren bisher dargestellt worden. Dieselben werden erhalten:

1) Durch Oxydation eines Oxyaldehydes (s. u.) und

2) synthetisch durch Erhitzen von Orthooxychinaldinkalium mit Kohlensäure auf höhere Temperatur (vgl. die Bildung der Oxychinolincarbonsäuren, S. 371).

Ausserdem ist noch eine Oxynitrotrimethylchinolincarbonsäure bei der Einwirkung von Salpetersäure auf ein Oxytetramethylchinolin erhalten worden.

B-1-Oxychinaldincarbonsäure, $C_9H_4N(OH)(CH_3)(COOH) + H_2O$. Entsteht beim Erhitzen von Orthooxychinaldinkalium, $C_9H_5N(CH_3)OK$, mit flüssiger Kohlensäure im Autoclaven auf 180 bis 190° (W. König[1]).

Lange, goldgelbe Nadeln. Schmelzpunkt 207°. Zerfällt beim Schmelzen in Kohlensäure und Orthooxychinaldin. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid kirschroth gefärbt.

Py-γ-Oxychinaldin-β-carbonsäure, $C_9H_4N(OH)(CH_3)COOH$. Durch Oxydation des Py-γ-Oxy-β-chinaldinaldehyds, $C_9H_4N(OH)(CH_3).CHO$ (s. S. 361) mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erhalten (Conrad und Limpach[2]).

In Wasser fast unlöslich, krystallisirt; löslich in Alkohol. Schmelzpunkt 245°. Zerfällt beim Schmelzen in Kohlensäure und Py-γ-Oxychinaldin. Die wässerige Lösung des Ammoniumsalzes wird durch Eisenchlorid roth gefärbt.

B-Dimethyl-Py-α-methyl-β-nitro-γ-oxychinolinbenzcarbonsäure, $C_9HN(CH_3)_3(NO_2)(OH)(COOH)$. Bildet sich beim Erwärmen des B-1-3-4-Trimethyl-Py-γ-oxychinaldins, $C_9H_2N(CH_3)_4(OH)$, mit Salpetersäure vom specif. Gew. 1,4 auf dem Wasserbade (Conrad und Limpach[3]) (vgl. S. 347).

Feines, weisses Pulver. Zersetzt sich, auf höhere Temperatur erhitzt, ohne zu schmelzen.

$C_9HN(CH_3)_3(NO_2)(OH)COONa + H_2O$. Feine, lange, atlasglänzende, gelbliche Nadeln.

---

[1]) B. (1888) 21, 883. — [2]) Ibid. 1975. — [3]) Ibid. 529 f.

Polycarbonsäuren des Chinolins.

Die Chinolinpolycarbonsäuren können dargestellt werden:

1) Aus den entsprechenden Cyanchinolinen durch Verseifung; so z. B. die sog. α-Chinolindicarbonsäure, $C_9H_5N(COOH)_2$, aus dem sog. α-Chinolindicyanid, $C_9H_5N(CN)_2$.

2) Synthetisch kann eine Chinolindicarbonsäure gewonnen werden aus der Amidoterephtalsäure, $C_6H_3NH_2(COOH)_2$, durch Condensation mit Glycerin und Schwefelsäure.

3) Chinolindicarbonsäuren sind ferner erhalten worden durch Oxydation einer alkylsubstituirten Chinolincarbonsäure; so die Py-α-γ-Chinolindicarbonsäure, $C_9H_5N(COOH)_2$, aus der Py-α-Cinnamenylcinchoninsäure, $C_9H_5N(CH:CH.C_6H_5)COOH$, oder durch Oxydation des Acridins:

H, CH, C, CH, HC, C, C, CH, HC, C, C, CH, CH, N, CH + 9O = CH, CH, HC, C, C.COOH, HC, C, C.COOH, CH, N + $2CO_2 + H_2O$.

Acridin — Acridinsäure

Diese Bildung der Acridinsäure aus dem Acridin entspricht vollständig der Bildung der Chinolinsäure aus dem Chinolin (s. S. 132 f.). In analoger Weise wird das Methylacridin, $C_{14}H_{11}N$, durch Kaliumpermanganat zu einer Chinolintricarbonsäure oxydirt, indem nicht nur der eine Ring vollständig zerstört, sondern auch die Methylgruppe zur Carboxylgruppe oxydirt wird.

Die Chinolindicarbonsäuren besitzen neben ihrem sauren Charakter noch basische Eigenschaften. Sie können beim Erhitzen zunächst unter Abspaltung von 1 Mol. Kohlensäureanhydrid in Chinolinmonocarbonsäuren, und dann durch nochmalige Kohlensäureabspaltung in Chinolin übergeführt werden.

I. Chinolindicarbonsäuren, $C_9H_5N(CO_2H)_2$.

B-1-4-Chinolindicarbonsäure, $C_9H_5N(COOH)_2 + 2H_2O$. Bildet sich beim Erhitzen von Amidoterephtalsäure, $C_6H_3NH_2(COOH)_2$, mit Orthonitrophenol, Glycerin und Schwefelsäure (**Skraup und Brunner**[1]).

[1] M. 7, 147 ff. u. B. (1886) 19, R. 443.

Nadeln. Schmelzpunkt 268 bis 270°. Zerfällt dabei unter Kohlensäureabspaltung in B-1- und B-4 Chinolinbenzcarbonsäure, C_9H_6NCOOH.

$[C_9H_5N(COO)Cu]_2 + Cu(OH)_2 + H_2O$. Blauer Niederschlag. — $C_9H_5(COOH)_2N.HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$. Krystallinisches Pulver. — $[C_9H_5(COOH)_2N.HCl]_2.PtCl_4$. Gelbrothes Krystallpulver.

(sog.) α-Chinolindicarbonsäure, $C_9H_5N(COOH)_2$. Durch Erhitzen des sog. α-Chinolindicyanids, $C_9H_5N(CN)_2$ (s. S. 292), mit Natronlauge erhalten (La Coste und Valeur[1]).

Feine Nadeln. Schmelzpunkt 268 bis 270°.

Acridinsäure, $C_9H_5N(CO_2H)_2 + 2H_2O$ (Py-α-β-Chinolindicarbonsäure). Entsteht bei der Oxydation von Acridin mit Kaliumpermanganat (Gräbe, Caro[2]).

Feine Nadeln oder Tafeln (mit nur 1 Mol. Krystallwasser). Zerfällt beim Erhitzen auf 120 bis 130° in Kohlensäure und β-Chinolincarbonsäure (vgl. Riedel, B. (1883) **16**, 1611); bildet beim Glühen mit Kalk Chinolin.

Py-α-γ-Chinolindicarbonsäure, $C_9H_5N(COOH)_2$. Entsteht bei der Oxydation der Py-α-Cinnamenylcinchoninsäure, $C_9H_5N(CH:CH.C_6H_5)(COOH)$, mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung (Döbner und Peters[3]).

Feine, farblose Nadeln. Schmelzpunkt 246° (unter Zersetzung). Theilweise sublimirbar. Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt beim Erhitzen für sich über ihren Schmelzpunkt oder mit Aetzkalk in Kohlensäure und Chinolin.

$C_9H_5N(COO)_2Ca$. Feine, weisse, seideglänzende Nadeln. — $C_9H_5N(COO)_2Ba$. Lange, büschelförmig gruppirte Nadeln. — $C_9H_5N(COO)_2Cu + H_2O$. Blaugrüner Niederschlag. — $C_9H_5N(COOAg)_2$. Weisser, gelatinöser Niederschlag.

II. Chinolintricarbonsäuren.

Nur eine Chinolintricarbonsäure ist bisher bekannt, die:

Py-α-β-γ-Chinolintricarbonsäure, $C_9H_4N(COOH)_3$. Durch Oxydation des Methylacridins, $C_{14}H_{11}N$, mit Kaliumpermanganat erhalten (Bernthsen und Bender[4]).

In Wasser sehr leicht löslich. Nicht näher untersucht.

Thiochinolincarbonsäuren, $C_9H_6N(CSSH)$.

Ein Derivat einer Thiochinolincarbonsäure ist auf synthetischem Wege erhalten worden, die:

---

[1]) B. (1887) **20**, 100. — [2]) B. (1880) **13**, 100. — [3]) B. (1889) **22**, 3009. — [4]) B. (1883) **16**, 1808.

Dithio-B-orthooxychinolincarbonsäure, $C_9H_5N(OH)(CSSH)$. Das Kaliumsalz dieser Säure entsteht beim Erhitzen von Orthooxychinolin mit xanthogensaurem Kalium, nach der Gleichung:

$$C_9H_6N(OH) + C_2H_5OCS_2K = C_9H_5N(OH)(CS_2K) + C_2H_5OH$$

(Lippmann und Fleissner[1]) (s. S. 305).

Die aus dem Kaliumsalz durch Salzsäure frei gemachte Säure bildet eine braungelbe, fein krystallinische Masse. Schmelzpunkt 180° (unter Zersetzung). Schwer löslich in allen Lösungsmitteln. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid rothbraun gefärbt. In Alkalien mit rother Farbe löslich. Wird aus der Lösung in Salzsäure durch Wasser wieder ausgefällt. Kaliumpermanganat oxydirt die Säure zu Chinolinsäure, $C_5H_3N(COOH)_2$.

Die Gruppe $-CS_2H$ ist mithin in dem Benzolkern enthalten. Wird beim Kochen einer alkalischen Lösung (des Baryumsalzes) mit Quecksilberchlorid entschwefelt, und in eine Oxychinolincarbonsäure, $C_9H_5N(OH)(COOH)$ (s. S. 474), übergeführt.

Carbonsäuren homologer Chinolinbasen mit längerer Seitenkette, $C_9H_6N.C_xH_y.COOH$, und deren Derivate.

I. Gesättigte Verbindungen.

Das Ausgangsproduct für die wenigen bisher bekannt gewordenen, hierher gehörigen Verbindungen ist das Condensationsproduct von Chinaldin und Chloral, $C_9H_6N.CH_2.CH.OH.CCl_3$, das bei vorsichtiger Behandlung mit Natronlauge in die Py-α-Chinolin-α-oxypropionsäure, $C_9H_6N.CH_2.CH.OH.COOH$, übergeführt wird. Bei energischerer Einwirkung von Kaliumcarbonat entsteht aber die Chinolinacrylsäure, $C_9H_6NCH:CH.COOH$ (s. d.), die mit Bromwasserstoffsäure sich als ungesättigte, basische Verbindung zum bromwasserstoffsauren Salze der Py-α-Chinolin-β-brompropionsäure, $C_9H_6N.CHBr.CH_2COOH.HBr$, vereinigt. Aus dieser Säure können endlich nach bekannten Reactionen die Py-α-Chinolin-β-oxypropionsäure, $C_9H_6N.CH.OH.CH_2.COOH$, und ihre Derivate gewonnen werden.

Py-α-Chinolyl-α-oxypropionsäure, $C_9H_6N.CH_2.CH.OH.COOH + H_2O$. Entsteht bei vorsichtiger Behandlung des Py-1-(ω-Trichlor-α-oxy-)Propylchinolins, $C_9H_6N.CH_2.CH.OH.CCl_3$ (neben Py-α-Chinolinacrylsäure, s. d.), mit Natronlauge (Einhorn[2]).

Prachtvolle, gelbrothe Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei

[1]) M. 9, 296 ff. u. B. (1888) 21, R. 648. — [2]) B. (1886) 19, 905.

123 bis 125°. Giebt oxydirt den Py-α-Chinolylacetaldehyd, $C_9H_6N.CH_2.CHO$ (s. S. 360).

$C_{12}H_{10}NO_2Na + 3H_2O$. Orangerothe, lange, prismatische, glänzende Nadeln. (Ist schwerer löslich als das chinolinacrylsaure Natrium, und scheidet sich daher zuerst aus der Lösung aus.)

Py-α-Chinolin-β-brompropionsäure, $C_9H_6N.CHBr.CH_2.COOH$. Das bromwasserstoffsaure Salz dieser Säure entsteht durch Vereinigung von Py-α-Chinolinacrylsäure mit Bromwasserstoffsäure (Einhorn und Lehnkering[1]).

$C_9H_6N.CHBr.CH_2.COOH.HBr$. Schwach gelb gefärbte, harte, derbe Krystalle. Nicht unzersetzt schmelzbar. Wird durch überschüssige, ätzende Alkalien in Chinolinacrylsäure zurückverwandelt. Giebt mit Alkalicarbonaten bei niederer Temperatur neben Py-α-Chinolin-β-milchsäure, $C_9H_6NCH.OH.CH_2.COOH$ (s. d.), das Lacton dieser Säure (s. unten); bei Siedehitze aber Py-α-Chinolyläthylen, $C_9H_6N.CH:CH_2$ (s. S. 268). Durch Ammoniak wird die Säure in das Amid der Py-α-Chinolin-β-milchsäure, $C_9H_6N.CH.OH.CH_2.CONH_2$, übergeführt.

Py-α-Chinolyl-β-milchsäure, $C_9H_6N.CH.OH.CH_2.COOH$. Entsteht beim Erhitzen des Amides der Py-α-Chinolin-β-oxypropionsäure, $C_9H_6N.CH.OH.CH_2.CONH_2$ (s. d.), mit Salzsäure. Das hierbei zunächst sich bildende salzsaure Salz wird durch Sodalösung in das Natriumsalz, dieses durch Silbernitrat in das Silbersalz übergeführt, und das letztere durch Schwefelwasserstoff zerlegt (Einhorn und Lehnkering[2]).

Grosse, farblose Prismen. Schmelzpunkt 176°.

$C_9H_6N.CHOH.CH_2.COOH.HCl$. Derbe, weisse Prismen. Schmelzpunkt 187 bis 188°. — $(C_9H_6N.CHOH.CH_2COOH.HCl)_2PtCl_4$. Schöne, derbe, gelbrothe Prismen. Schmelzpunkt 218°. — $C_9H_6N.CHOH.CH_2COONa$. Feines, weisses Pulver. — $C_9H_6N.CH.OH.CH_2.COOCH_3$. Grosse, durchsichtige Prismen. Schmelzpunkt 62°.

Py-α-Chinolyl-β-lactamid, $C_9H_6N.CHOH.CH_2.CONH_2$. Entsteht bei der Einwirkung von Ammoniak auf das bromwasserstoffsaure Salz der Py-α-Chinolin-β-brompropionsäure, $C_9H_6N.CHBr.CH_2.COOH.HBr$, bei gewöhnlicher Temperatur (Einhorn und Lehnkering[3]), sowie auch aus dem Lacton der Chinolylmilchsäure und alkoholischem Ammoniak.

Glänzende, weisse Krystalle. Schmelzpunkt 151 bis 152°. Wird beim Erhitzen mit Salzsäure in die Py-α-Chinolin-β-milchsäure (s. d.) übergeführt.

Lacton der Py-α-Chinolin-β-milchsäure, $C_9H_6N.CH.CH_2$ (O—CO, ringförmig verbunden mit CH und CH_2).
Wird erhalten bei der Einwirkung einer kalten Sodalösung auf das brom-

[1]) A. 246, 166. — [2]) Ibid. 176. — [3]) Ibid. 175.

wasserstoffsaure Salz der Py-α-Chinolin-β-brompropionsäure, $C_9H_6N.CHBr.CH_2.COOH$ (Einhorn und Lehnkering[1]). (Daneben entsteht das Natriumsalz der Py-α-Chinolin-β-milchsäure, s. d.)

Glänzendweisse, nadelförmige Krystalle. Schmelzpunkt 83°. Geht bei der Einwirkung ätzender Alkalien in die Alkalisalze der Py-α-Chinolin-β-milchsäure, $C_9H_6N.CH.OH.CH_2.COOH$, über. Wird durch Ammoniak in das Amid dieser Säure (s. d.) umgewandelt.

$C_{12}H_9O_2N.HCl$. Weisse, glänzende Nadeln. Schmelzpunkt 138°. — $C_{12}H_9O_2N.C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Goldgelbe Blättchen.

II. Ungesättigte Verbindungen.
(Acrylsäuren der Chinolinreihe.)

Acrylsäuren der Chinolinreihe, $C_9H_6NCH:CH.COOH$, sind bisher nur wenige bekannt. Es können dargestellt werden:

1) Die im Benzolkern (in der Meta- und Parastellung) die Gruppe $-CH:CH.COOH$ enthaltenden Verbindungen synthetisch nach der Reaction von Döbner und v. Miller aus den Amidozimmtsäuren durch Vereinigung mit Paraldehyd und Salzsäure:

$$COOH.CH:CH.C_6H_3\begin{cases}H\\NH_2\end{cases} + 2CH_3.CH.O$$
$$= COOH.CH:CH.C_6H_3\begin{cases}CH{=}CH\\ \quad | \qquad |\\N = CCH_3\end{cases} + 2H_2O + H_2.$$

(Die Orthoamidozimmtsäure bildet hierbei nur Carbostyril, v. Miller und Schmidt.[2])

2) Die im Pyridinkern die Gruppe $-CH:CH.COOH$ enthaltenden Chinolinacrylsäuren sind dargestellt worden durch Condensation des Chinaldins und seiner Homologen mit Chloral. Dabei entsteht zunächst ein Condensationsproduct:

$$C_9H_6NCH_3 + CH.O.CCl_3 = C_9H_6N.CH_2.CH.OH.CCl_3,$$

das beim Erhitzen mit Alkalien, bezw. Alkalicarbonaten in die entsprechende Acrylsäure übergeführt wird:

$$C_9H_6NCH_2.CH.OH.CCl_3 + 4KOH$$
$$= C_9H_6N.CH:CH.COOK + 3KCl + 3H_2O.$$

(Bei vorsichtiger Behandlung mit Alkalien kann auch zunächst die Chinolyl-α-oxypropionsäure, $C_9H_6N.CH_2.CH.OH.COOH$ (s. d.), gebildet werden.)

Die Chinolinacrylsäuren verhalten sich wie ungesättigte Verbin-

[1]) A. 246, 169. — [2]) B. (1889) 22, 272.

dungen: sie vereinigen sich z. B. mit Bromwasserstoffsäure, und gehen bei vorsichtiger Oxydation in die Chinolinaldehyde (s. S. 358 ff.) über.

Die Chinolinacrylsäuren besitzen sowohl basische wie saure Eigenschaften.

Durch nochmalige Condensation einer in der Py-α-Stellung methylirten Chinolinacrylsäure, $CH_3.C_9H_5NCH:CH.COOH$, mit Chloral, und Zersetzung des erhaltenen Condensationsproductes mit Alkalicarbonat kann auch eine Chinolindiacrylsäure, $C_9H_5N(CH:CH.COOH)_2$, gewonnen werden.

Py-α-Chinolinacrylsäure, $C_9H_6N.CH:CH.COOH$. Bei der Einwirkung von Kaliumcarbonatlösung auf das Condensationsproduct von Chinaldin und Chloral, das Py-1-(ω-Trichlor-α-oxy-)Propylchinolin, $C_9H_6N.CH_2.CH.OH.CCl_3$ (farblose, feine Nadeln, Schmelzpunkt 146 bis 147°), entstehend [v. Miller und Spady[1]), Einhorn[2])].

Blättchen oder Nadeln. Schmelzpunkt 190 bis 195° (unter Zersetzung).

Giebt in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat oxydirt Py-α-Chinolinaldehyd, $C_9H_6N.CHO$ (s. S. 359). Vereinigt sich mit Bromwasserstoffsäure zum bromwasserstoffsauren Salze der Chinolin-β-brompropionsäure, $C_9H_6N.CHBr.CH_2COOH.HBr$ [Einhorn und Lehnkering[3]), vgl. S. 391].

Salzsaures Salz: Farblose Nadeln.

B-2-Chinaldinacrylsäure, $C_9H_5N(CH_3)CH:CH.COOH$. Durch Condensation von Metaamidozimmtsäure, $NH_2.C_6H_4.CH:CH.COOH$, mit Paraldehyd und Salzsäure erhalten (Eckhardt[4]).

Schwach gelblich gefärbte, kleine Prismen. Schmelzpunkt 246° (unter Zersetzung). Schwer löslich in Aether, Chloroform; leichter löslich in Alkohol. Besitzt noch basische und saure Eigenschaften. Wird durch Kaliumpermanganat zum m-Chinaldinaldehyd, $CH_3.C_9H_5N.CHO$ oxydirt (s. S. 360).

$Ca(C_{13}H_{10}NO_2)_2 + 3H_2O$. Feine Nadeln. — $Ag(C_{13}H_{10}NO_2) + 2H_2O$. Krystallinisch. — $C_{13}H_{11}NO_2.HCl + H_2O$. Schöne Nadeln. — $(C_{13}H_{11}NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Blättchen. — $C_{13}H_{11}NO_2.HNO_3 + H_2O$. Lange, seidenglänzende Nadeln. — $C_{13}H_{11}NO_2.C_6H_2(NO_2)_3OH + H_2O$. Haarfeine, zu Büscheln vereinigte Nadeln. Schmelzpunkt 150 bis 152°.

Condensationsproduct der m-Chinaldinacrylsäure mit Chloral, $CCl_3.CHOH.CH_2.C_9H_5N.CH:CH.COOH$. Entsteht durch unmittelbare Vereinigung der Chinaldinacrylsäure mit Chloral bei Wasserbadtemperatur, neben einem zweiten Körper (s. unten) (Eckhardt[5]).

Farblose, prismatische Krystalle. Schmelzpunkt 201°. Giebt beim Kochen mit Potaschelösung B-2-Py-α-Chinolindiacrylsäure, $C_9H_5N(CH$

---

[1]) B. (1885) 18, 3239 u. 3402; (1886) 19, 130. — [2]) B. (1885) 18, 3465 u. (1886) 19, 904; A. 246, 163 f. — [3]) A. 246, 166. — [4]) B. (1889) 22, 272. — [5]) Ibid. 282.

$:CH.COOH)_2$ (s. d.). In concentrirter Salpetersäure mit violetter Fluorescenz löslich.

$AgC_{15}H_{11}NCl_3O_3$. Farblose Nadeln. — $C_{15}H_{12}NCl_3O_3.HCl$. Feine Prismen. Schmilzt über 300°.

Neben dieser Verbindung entsteht unter den angegebenen Bedingungen noch ein zweiter Körper: $C_{28}H_{25}N_2Cl_5O_5$ (wohl entstanden durch Vereinigung von 2 Mol. Chinaldinacrylsäure, 1 Mol. Chloral und 2 Mol. Salzsäure). Die aus diesem salzsauren Salze (Schmelzpunkt 217°) frei gemachte Base bildet Nadeln. Schmelzpunkt 128° (Eckhardt[1]).

Eine isomere

Metachinaldinacrylsäure, $C_9H_5N(CH_3)CH:CH.COOH$, bildet sich bisweilen neben der als Hauptproduct entstehenden, bei 246° schmelzenden Metachinaldinacrylsäure (Eckhardt[2]).

Farblose Krystalle (mit $^1/_2$ Mol. Alkohol), Schmelzpunkt 204°, oder schwach gelblich gefärbt (mit 1 Mol. Wasser), Schmelzpunkt 184°. Die ammoniakalische Lösung giebt nicht wie diejenige der bei 246° schmelzenden m-Chinaldinacrylsäure Fällungen mit Chlorcalcium, Chlorbaryum und Magnesiumsulfat.

Salzsaures Salz: Feine, büschelförmig vereinigte Nadeln.

B-3-Chinaldinacrylsäure, $C_9H_5N(CH_3)CH:CH.COOH$. Durch Condensation von salzsaurer Paraamidozimmtsäure, $C_6H_4NH_2.CH:CH.COOH.HCl$, mit Paraldehyd und Salzsäure erhalten (v. Miller und Kinkelin[3]).

Kleine Nadeln. Bei 240 bis 250° unter Schwärzung sich zersetzend. Nur theilweise unzersetzt sublimirbar. Wird durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung zum B-3-Chinaldinaldehyd, $C_9H_5NCH_3.CHO$ (s. S. 361) oxydirt.

$C_9H_5CH_3.(C_2H_2.COOH)N.HCl + H_2O$. Concentrisch vereinigte Prismen. — $[C_9H_5CH_3(C_2H_2.COOH)N.HCl]_2PtCl_4 + 2H_2O$. Breite, rothgelbe Prismen. — $C_9H_5CH_3(C_2H_2.COOH)N.HNO_3 + H_2O$. Glasglänzende, farblose Prismen.

B-1-3-Dimethylchinolinacrylsäure, $C_9H_4N(CH_3)_2.CH:CH.COOH$. Durch Erhitzen des Condensationsproductes von B-1-3-Dimethylchinaldin und Chloral, $C_9H_4N(CH_3)_2CH:CH.CCl_3$ (gelbliche Nadeln, Schmelzpunkt 108°), mit einer wässerigen Lösung von Kaliumcarbonat erhalten (Panajotow[4]).

Kleine, gelbliche Nädelchen. Zersetzt sich auf 180° erhitzt (das Zersetzungsproduct schmilzt bei 210°).

B-2-Py-α-Chinolindiacrylsäure, $C_9H_5N(CH:CH.COOH)_2$. Entsteht beim Erhitzen der durch Vereinigung der m-Chinaldinacrylsäure, $CH_3.C_9H_5NCH:CH.COOH$, mit Chloral erhaltenen Verbin-

[1]) B. (1889) 22, 283. — [2]) Ibid. 273. — [3]) B. (1885) 18, 3234 f. — [4]) B. (1887) 20, 41.

dung $CCl_3.CHOH.CH_2.C_9H_5NCH:CH.COOH$ mit Kaliumcarbonatlösung (Eckhardt[1]).

In Wasser unlösliche Verbindung. Schmilzt über 300°.

Dihydrochinolinbasen, $C_nH_{2n-9}N$, und ihre Derivate.

Von dem Chinolin und seinen Homologen leitet sich eine grosse Anzahl von Verbindungen ab, die entstehen, indem an diese Basen zwei oder mehr einwerthige Atome oder Atomgruppen sich anlagern. Diese Verbindungen können als Additionsproducte des Chinolins (entstanden unter Lösung von zwei oder mehreren der doppelten Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen, bez. zwischen Kohlenstoff- und Stickstoffatom), oder als Substitutionsderivate des Dihydrochinolins, C_9H_9N, des Tetrahydrochinolins, $C_9H_{11}N$, u. s. w., angesehen werden. (Diejenigen Verbindungen, welche durch Anlagerung von Alkylhalogenverbindungen an die tertiären Chinolinbasen entstanden sind, und bei deren Bildung die Fünfwerthigkeit des Stickstoffatoms in Geltung tritt, gehören nicht hierher, sondern sind schon früher bei den entsprechenden Basen selbst aufgeführt worden.)

Die Derivate des Dihydrochinolins und seiner Homologen können erhalten werden:

1) Durch Anlagerung des Wasserstoffs oder der Halogene an die Chinolinverbindungen.

2) Synthetisch aus den Indolen (s. u.), oder durch Condensation der amidirten Hydrozimmtsäuren (s. u.).

I. Wasserstoffadditionsproducte der Chinolinbasen.

Die hydrirten Chinoline beanspruchen wegen ihrer Beziehungen zu den Chinaalkaloiden ein höheres Interesse. Bei der Behandlung des Chinolins mit reducirenden Agentien bilden sich zwei Basen, von welchen die eine vier, die andere zwei Atome Wasserstoff mehr enthält als die ursprüngliche Base. Das Tetrahydrür ist eine starke Base, eine unzersetzt destillirende Flüssigkeit (s. unten); das Dihydrochinolin ist nur eine schwache Base, fest, und vielleicht durch Verkettung zweier Chinolinmolecüle mittelst zweier Kohlenstoffbindungen entstanden.

Dihydrochinolin, C_9H_9N oder $(C_9H_9N)_2$ (?). Entsteht beim Behandeln von Chinolin mit Zinkstaub und Essigsäure (W. Königs[2]), mit Zinkstaub und Ammoniak, oder durch Kochen mit Natriumamalgam in

---

[1]) B. (1889) 22, 284. — [2]) B. (1879) 12, 101 u. 252.

weingeistiger Lösung (W. Königs[1]). Bei der Reduction von Chinolin mit Zinn und Salzsäure (Wischnegradsky[2]).

Amorphes Pulver. Schmelzpunkt 161 bis 162°. Nicht unzersetzt flüchtig. Schwache Base.

Ein zweites

Dihydrochinolin, C_9H_9N, bildet sich, neben Tetrahydrochinolin und anderen Verbindungen, bei der Destillation des Cinchonins mit Aetzkali (Oechsner de Coninck[3]).

Flüssigkeit. Siedepunkt 220 bis 226°.

Beide Dihydrochinoline sind bisher nur wenig untersucht.

Wasserstoffadditionsproducte der homologen Chinolinbasen.

Zweifach hydrirte, homologe Chinolinbasen können nach einer ähnlichen Reaction wie einige Pyridinderivate aus Pyrrol und Chloroform, Bromoform u. s. w., durch Erhitzen von Jndolen mit Halogenalkylen erhalten werden. Während indessen dort die Reaction so verläuft, dass unter vorübergehender Sprengung des Pyrrolringes das fünfte Kohlenatom in die β-Stellung zum Stickstoff eintritt, und ein wahres Pyridinderivat gebildet wird (s. S. 46 f.), verläuft die Reaction hier so, dass in dem Indol vorübergehend die Bindung zwischen dem Stickstoffatom und dem ihm benachbarten Kohlenstoffatom gelöst, und die Methylengruppe in den stickstoffhaltigen Ring eingeschoben wird. Es werden so Dihydroderivate der homologen Chinolinbasen gewonnen; z. B.:

$$C_6H_4\left<\begin{matrix}CH\\NH\end{matrix}\right>C.CH_3 + CH_3J = C_6H_4\left<\begin{matrix}CH\diagdown C.CH_3\\ \quad\quad | \\ NH\diagup CH_2\end{matrix}\right. + HJ.$$

Indem dann gleichzeitig auch das Wasserstoffatom der Imidgruppe durch den Alkylrest vertreten werden kann, können sich tertiäre Basen bilden.

Aehnlich wirkt auch Aethyljodid auf die Indole. Die so entstehenden Verbindungen sind starke Basen (E. Fischer und Steche[4]), die sich leicht an der Luft oxydiren, und mit Eisenchlorid meist charakteristisch gefärbte, goldgelbe Doppelsalze bilden.

Monomethyldihydrochinolin, $C_9H_8N.CH_3$. Bei der Darstellung des Dimethyldihydrochinolins (s. d.) verbleibt in der Lauge von dem jodwasserstoffsauren Salze dieser Base das Salz einer zweiten Base, die durch Alkali abgeschieden, und mit Wasserdampf destillirt werden kann.

---

[1]) B. (1881) **14**, 99, vgl. auch Claus und Himmelmann, B. (1880) **13**, 2048. — [2]) B. (1879) **12**, 1481. — [3]) C. R. **94**, 87. — [4]) B. (1887) **20**, 818 und 2199; A. **242**, 348; vgl. auch Ciamician, B. (1886) **19**, 3029.

Da diese Verbindung in die Nitrosoverbindung übergeführt, und dann reducirt, ein Monomethyltetrahydrochinolin, $C_{10}H_{13}N$, bildet, so muss zunächst ein Monomethyldihydrochinolin entstanden sein. Die Verbindung wurde nicht weiter untersucht (E. Fischer und Steche[1]).

Aethylhydrochinolin, $(C_9H_8N.C_2H_5)_3$(?). Bildet sich bei der Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Chinolinäthylbromid, neben Aethyltetrahydrochinolin (Claus und Steglitz[2]).

Die letztere Base ist allein mit Wasserdämpfen flüchtig.

Dickflüssiges Oel.

N-Methyl-Py-β-methyldihydrochinolin, $C_9H_7N(CH_3)_2$. Entsteht beim 15- bis 20stündigen Erhitzen von Methylketol, C_9H_9N (1 Thl.), mit Jodmethyl ($2^1/_2$ Thln.) und Methylalkohol auf 100° (E. Fischer und Steche[3]). Die aus dem zunächst entstandenen jodwasserstoffsauren Salze durch Alkali abgeschiedene, und durch Destillation, schliesslich über Baryumoxyd im Vacuum, gereinigte Base ist ein farbloses, lichtbrechendes Oel, Siedepunkt 243 bis 244° (bei 746 mm Druck), das sich an der Luft schnell unter Rothfärbung oxydirt, und starken, chinolinähnlichen Geruch, und bitteren, beissenden Geschmack besitzt. Wird durch nascirenden Wasserstoff in Dimethyltetrahydrochinolin, $C_9H_9N.(CH_3)_2$ (s. d.), übergeführt.

Sulfat: Farblose, schöne, sechsseitige Tafeln. — Jodhydrat: Farblose Prismen. Schmelzpunkt 253°. — Pikrat: Goldgelbe Nadeln. Schmelzpunkt 148°. — Eisenchloriddoppelsalz: Goldgelbe Krystalle. — Jodmethylat: Feine Blättchen. Schmelzpunkt 246°.

N-Aethyl-Py-β-methyldihydrochinolin, $C_9H_7N.CH_3.C_2H_5$. Bildet sich beim längeren Erhitzen von Aethylmethylketol (1 Thl.) mit Jodmethyl (2 Thln.) und Methylalkohol auf 120° (E. Fischer und Steche[4]).

Farbloses Oel. Siedepunkt 254 bis 255° (bei 750 mm Druck). Färbt sich an der Luft rosaroth.

Sulfat: Glänzende Blättchen. — Chloroplatinat: Roth gefärbte Krystalle.

N-Methyl-Py-β-γ-dimethyldihydrochinolin, $C_9H_6N(CH_3)_3$. Durch Erhitzen von Dimethylindol mit Jodmethyl und Methylalkohol erhalten [E. Fischer und Steche[5]), Wolff[6])].

Flüssigkeit. Siedepunkt 244° (bei 745 mm Druck).

Jodhydrat: Lange Prismen.

N-Aethyl-Py-α-β-dimethyldihydrochinolin, $C_9H_6N(CH_3)_2C_2H_5$. Wird erhalten beim 15stündigen Erhitzen von Methylketol, C_9H_9N (1 Thl.), mit Jodäthyl ($2^1/_2$ Thln.) und Aethylalkohol auf 100°.

---

[1]) B. (1887) 20, 819 u. A. 242, 358. — [2]) B. (1884) 17, 1331. — [3]) B. (1887) 20, 818 u. A. 242, 353. — [4]) A. 242, 363. — [5]) B. (1887) 20, 820 u. A. 242, 364. — [6]) B. (1888) 21, 125.

Wird von dem nebenher entstehenden Aethylmethylketol, $C_8H_5N.CH_3.C_2H_5$, durch Ausschütteln der ätherischen Lösung mit Salzsäure getrennt, wobei das Dimethyldihydrochinolin allein von der Salzsäure gelöst wird (E. Fischer und Steche[1]).

Flüssigkeit von starkem, an Campher und an Piperidin erinnerndem Geruch. Siedepunkt 255 bis 257° (bei 750 mm Druck). An der Luft viel beständiger als das Dimethyldihydrochinolin.

$C_{13}H_{17}N.CH_3J$. Farblose Krystalle. Schmelzpunkt 189°.

Diisopropylmethyldihydrochinolin, $(C_3H_7)_2CH_3.C_9H_6N$. Bildet sich beim längeren Erhitzen von Diisopropylindol mit Jodmethyl und Methylalkohol auf 120° (Dennstedt[2]).

Gelblich gefärbtes Oel. Siedepunkt 298 bis 300°. Färbt sich an der Luft allmälig prachtvoll rosenroth. Giebt mit Eisenchlorid in salzsaurer Lösung ein goldgelbes Doppelsalz.

$(C_{16}H_{23}N.HCl)_2PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag. Schmelzpunkt 177°.

II. Halogenadditionsproducte der Chinolinbasen.

Bei der Einwirkung der Halogene auf die Chinolinbasen tritt, wie es scheint, zunächst stets eine Anlagerung der Halogene an jene Verbindungen ein. Die so entstehenden Halogenadditionsproducte sind indessen im Allgemeinen wenig beständig, und wandeln sich beim Erhitzen auf höhere Temperatur in halogensubstituirte Derivate der einfachen Chinolinbasen um. Auch die Halogenalkylverbindungen der Chinolinbasen, $C_nH_{2n-11}N.C_xH_yCl$, u. s. w. sind befähigt, analoge Halogenadditionsproducte zu bilden. Diese spalten beim Erhitzen auf höhere Temperatur das Halogenalkyl wieder ab (das seinerseits theilweise weiter durch Halogen substituirt werden kann), und bilden neben einander die halogenwasserstoffsauren Salze von Chinolinbasen und Halogenchinolinverbindungen.

Das angelagerte Halogen kann übrigens unter Umständen schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht wieder abgespalten werden; so giebt z. B. das Chinolinbrommethylatdibromid, $C_9H_7Br_2N.CH_3Br$, beim Behandeln mit Pikrinsäure nicht das zu erwartende Pikrat der gebromten Base, sondern Chinolinmethylpikrat, $C_9H_7NCH_3.OC_6H_2(NO_2)_3$.

Manche Chinolinderivate vermögen endlich überhaupt keine Halogenadditionsproducte zu bilden, wie z. B. die Chinolin-p-sulfonsäure und das Chinolinäthylsulfobetaïn (Claus[3]).

Die durch Anlagerung von Chlorjod an die Chinolinbasen ent-

---

[1]) B. (1887) 20, 2200 u. A. 242, 359. — [2]) B. (1888) 21, 3437. — [3]) B. (1885) 18, 1308.

stehenden Verbindungen haben die Eigenschaft, sich mit aromatischen Basen, z. B. Dimethylanilin, zu Farbstoffen zu vereinigen (s. u.).

Durch Einwirkung von Brom auf Chinolin sind zwei Chinolindibromide oder Dibromdihydrochinoline erhalten, die, wie es scheint, nicht identisch sind:

Chinolindibromid, $C_9H_7NBr_2$. Rothe Krystalle. Schmelzpunkt 92 bis 100° (Ljubavin[1]).

$C_9H_7NHBr.Br_2$. Aus dem Chinolintetrabromid (s. d.) beim Stehen an der Luft oder beim Uebergiessen mit Alkohol oder Chloroform erhalten (Grimaux[2]).

Orangerothe Prismen. Schmelzpunkt 86°. Bildet beim Erhitzen Py-γ-Bromchinolin (s. S. 277) (Claus und Collischonn[3]).

Dibromdihydrochinolin, $C_9H_7NBr_2$. Das bromwasserstoffsaure Salz, $C_9H_7NBr_2.HBr$, entsteht bei der Einwirkung von Brom auf die ätherische Lösung von Chinolin oder auf bromwasserstoffsaures Chinolin (Claus und Collischonn[4]), und bildet schöne, glänzende, granatrothe Krystalle. Schmelzpunkt 88°. Verliert an der Luft leicht Brom. Bildet beim Erhitzen auf 180° bromwasserstoffsaures Monobromchinolin, $C_9H_6BrN.HBr$, und Bromwasserstoffsäure (s. S. 277).

$C_9H_7NBr_2.HCl$. Orangegelbe Krystalle. Schmelzpunkt 100 bis 105°. Leicht zersetzlich.

Chinolindijodid, $C_9H_7NJ_2$. Bei der Einwirkung von Jod auf eine Lösung von Chinolin in Schwefelkohlenstoff erhalten (Claus und Istel[5]).

Dunkelgrüne, metallisch glänzende Nadeln. Schmelzpunkt 90°.

$C_9H_7N.HJ.J_2$. Entsteht beim Versetzen einer schwefelsauren Lösung von Chinolin mit einer Jodkaliumlösung (Dafert[6]).

Grüner, krystallinischer Niederschlag. Schmelzpunkt 67°.

Salzsaures Chlorjodchinolin, $C_9H_7N.ClJ.HCl$ (Chinojodin). Bei der Einwirkung einer Mischung von Jodkalium, Natriumnitrit und Salzsäure auf Chinolin erhalten [Ostermayer[7]), Dittmar[8])].

Gelber Niederschlag. Bildet mit Ammoniak die Verbindung $C_9H_7N.NH_2J$ (sehr leicht zersetzlich). Bei der Einwirkung des Chinojodins auf aromatische Basen (Dimethylanilin, Paratoluidin, Diphenylamin u. s. w.) entstehen blaue oder blauviolette Farbstoffe[9]). Chinojodin wirkt antiseptisch.

Chinolinchlormethylatchlorjod, $C_9H_7N.CH_3Cl.ClJ$. Beim Vermischen der wässerigen Lösungen von Chinolinchlormethylat und von Chlorjod entstehend (Ostermayer[10]).

---

[1]) Journ. d. russ. chem. Ges. 18, 434. — [2]) Bull. soc. chim. 38, 124. — [3]) B. (1886) 19, 2766. — [4]) B. (1886) 19, 2765. — [5]) B. (1882) 15, 824. — [6]) M. 4, 509. — [7]) B. (1885) 18, 600. — [8]) Ibid. 1612. — [9]) D. R. P. Kl. 22, Nr. 30358, vom 9. März 1884 (erloschen Juli 1886), cf. B. (1885) 18, R. 90. — [10]) B. (1885) 18, 594.

Schöne, grosse, citronengelbe Blätter. Schmelzpunkt 112°.

Chinolinjodmethylatchlorjod, $C_9H_7NCH_3J.ClJ$. Aus Chinolinchlorjod und Jodmethyl erhalten (Ostermayer[1]). Dicke, dunkelbraune Nadeln. Schmelzpunkt 102°.

Chinolinbrommethylatdibromid, $C_9H_7N.CH_3Br.Br_2$. Durch Einwirkung von Brom auf die alkoholische Lösung des Chinolinchlormethylats, $C_9H_7N.CH_3Cl$, erhalten (Ostermayer[2]). Orangerothe Blättchen. Schmelzpunkt 123°. Giebt, mit einer wässerigen Pikrinsäurelösung behandelt, alles Brom ab, und wandelt sich in das Chinolinmethylpikrat, $C_9H_7NCH_3OC_6H_2(NO_2)_3$ (s. S. 249), um.

Propylchloridchinolindibromid, $C_9H_7N.C_3H_7Cl.Br_2$. Orangerothe, strahlig krystallinische Masse. Schmelzpunkt 84 bis 85° (Claus und Collischonn[3]).

$C_9H_7N.C_3H_7Cl.J_2$. Glänzendbraune Krystalle. Schmelzpunkt 61 bis 62°.

Propylbromidchinolindichlorid, $C_9H_7N.C_3H_7Br.Cl_2$. Kleine, schwefelgelbe Krystallblättchen. Schmelzpunkt 60°. Wenig beständig (Claus und Collischonn[4]).

Propylbromidchinolindibromid, $C_9H_7N.C_3H_7Br.Br_2$. Durch Einwirkung von Brom auf die wässerige, alkoholische oder Chloroformlösung des Chinolinpropylbromids, $C_9H_7N.C_3H_7Br$ (s. S. 249), erhalten (Claus und Collischonn[5]).

Glänzende, granatrothe Krystalle. Schmelzpunkt 93°. Bildet mit Platinchlorid unter Abspaltung des angelagerten Broms das einfache Platindoppelsalz. Wird beim Erhitzen auf 190 bis 200° in Monobromchinolin (s. S. 277) umgewandelt (Claus und Collischonn[6]).

Propylbromidchinolindijodid, $C_9H_7N.C_3H_7Br.J_2$. Braune, metallglänzende Nädelchen. Schmelzpunkt 60° (Claus und Collischonn[7]).

Propyljodidchinolindichlorid, $C_9H_7N.C_3H_7J.Cl_2$. Glänzende, schwefelgelbe Nadeln. Schmelzpunkt 87° (Claus und Collischonn[8]).

Propyljodidchinolindibromid, $C_9H_7N.C_3H_7J.Br_2$. Orangerothe, tafelförmige Krystalle. Schmelzpunkt 77° (Claus und Collischonn[9]).

Propyljodidchinolindijodid, $C_9H_7N.C_3H_7J.J_2$. Glänzende, sehr dünne, dunkelbronzebraune Prismen und Flittern. Schmelzpunkt 62°. Sehr beständig (Claus und Collischonn[9]).

Chlorbenzylchinolindibromid, $C_9H_7N.C_7H_7Cl.Br_2$. Hell-

---

[1]) B. (1885) 18, 600. — [2]) Ibid. 594. — [3]) B. (1886) 19, 2507. — [4]) Ibid. 2505. — [5]) Ibid. — [6]) Ibid. 2763. — [7]) Ibid. 2505. — [8]) Ibid. 2506. — [9]) Ibid.

orangegelbe, grosse, säulenförmige Krystalle. Schmelzpunkt 91 bis 92° (Claus [1]).

Brombenzylchinolindichlorid, $C_9H_7N.C_7H_7Br.Cl_2$. Schwefelgelbe, lange, dünne Nadeln. Schmelzpunkt 80° (Claus [1]).

Brombenzylchinolindibromid, $C_9H_7N.C_7H_7Br.Br_2$. Orangerothe, grosse, glänzende Säulen. Schmelzpunkt 100° (Claus [1]).

Brombenzylchinolindijodid, $C_9H_7N.C_7H_7Br.J_2$. Dunkelviolette Nadeln. Schmelzpunkt 109 bis 110°.

Chinolinbenzylbetaïndibromid. Orangerothe Nädelchen. Schmelzpunkt 180° (Claus [2]).

Bromwasserstoffsaures B-1-Bromchinolindibromid, $C_9H_6BrN.HBr.Br_2$. Orangerothe Krystalle. Schmelzpunkt 90° (Claus und Tornier [3]). Giebt erhitzt o-Dibromchinolin (s. S. 279).

Bromwasserstoffsaures B-2-Bromchinolindibromid, $C_9H_6BrN.HBr.Br_2$. Orangerothe Krystalle. Schmelzpunkt 107° (Claus und Tornier [4]). Giebt erhitzt m-Dibromchinolin (s. S. 279).

Bromwasserstoffsaures B-3-Bromchinolindibromid, $C_9H_6BrN.HBr.Br_2$. Orangerothe Krystalle. Schmelzpunkt 70° (Claus und Tornier [5]).

Bromwasserstoffsaures B-4-Bromchinolindibromid, $C_9H_6BrN.HBr.Br_2$. Weingelbe Krystalle. Schmelzpunkt 106 bis 107° (Claus und Tornier [6]). Giebt erhitzt Ana-Dibromchinolin (s. S. 280).

Bromwasserstoffsaures Py-γ-Bromchinolindibromid, $C_9H_6BrN.HBr.Br_2$. Zinnoberrothe Krystalle. Schmelzpunkt 76° (Claus und Tornier [7]). Giebt erhitzt Py-γ-Dibromchinolin (s. S. 280).

Salzsaures p-Toluchinolinchlorjod, $CH_3.C_9H_6N.ClJ.HCl$. Röthlichgelbe Nadeln. Schmelzpunkt 112°. Giebt beim Behandeln mit Wasser die freie Chlorjodbase. Schmelzpunkt 170° (Dittmar [8]).

Chinaldinchlorjod. Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 151° (Dittmar [9]).

Methyläthyl-p-toluchinolindibromid, $(CH_3)_2.(C_2H_5)C_9H_4N.Br_2$. Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 90 bis 91°. Höchst unbeständig. Giebt beim Erhitzen auf 100° Dibrommethyläthyl-p-toluchinolin, $C_{13}H_{13}Br_2N$ (Harz [10]) (s. S. 281).

In gleicher Weise sind auch noch von einigen Chinolinderivaten analoge Halogenadditionsproducte erhalten worden:

---

[1]) B. (1885) 18, 1305 f. — [2]) Ibid. 1308. — [3]) B. (1887) 20, 2878. — [4]) Ibid. 2880. — [5]) Ibid. 2877. — [6]) Ibid. 2882. — [7]) Ibid. 2874. — [8]) B. (1885) 18, 1616. — [9]) Ibid. 1618. — [10]) Ibid. 3388.

Oxymethylchinolinchlorjod. Gelbe Nadeln. Bei 120° zusammensinternd, bei 157° schmelzend (Dittmar[1]).

B-2-4-Trichlor-B-1-ketodihydrochinolin, $C_9H_4Cl_3NO$. Bei längerer Einwirkung von Chlor auf eine Eisessiglösung des B-1-Oxychinolins, $C_9H_6N(OH)$, entsteht zunächst Monochloroxychinolin, $C_9H_5NCl(OH)$, und Dichloroxychinolin, $C_9H_4NCl_2(OH)$ (s. S. 314). und als Endproduct schliesslich das salzsaure Salz des Trichlorketochinolins (Hebebrand[2]). Aus diesem Salze kann das Trichlorketochinolin durch Wasser zunächst ölig abgeschieden, und aus ätherischer Lösung oder aus Benzin in glänzenden, schwach gelblichen Nadeln erhalten werden. Schmelzpunkt 98°. Das Trichlorketochinolin ist ausserordentlich wenig beständig. Schon beim Erwärmen mit den verschiedensten Lösungsmitteln wird es zersetzt, indem Dichloroxychinolin (s. S. 314) entsteht. Beim Kochen einer äthylalkoholischen Lösung werden Aethoxydichloroxychinolin, $C_9H_3N(OC_2H_5)(OH)Cl_2$ [lange, farblose, wollige Nadeln, Schmelzpunkt 150 bis 151°, giebt beim Erhitzen mit Salzsäure Chloräthyl und Dioxydichlorchinolin, $C_9H_3N(OH)_2Cl_2$, Nadeln, Schmelzpunkt 278°], Dichloroxychinolin, und wenig Trichloroxychinolin erhalten. Bei der Einwirkung von Anilin entsteht Anilidochinolinchinonanilid, $C_9H_4N:(NC_6H_5).NHC_6H_5$. (Rothe, goldglänzende Blättchen oder Nadeln, Schmelzpunkt 222°; in verdünnten Säuren mit tief blauvioletter Farbe löslich; schwach basisch. Pikrat: Dunkle, kupferfarbene Nadeln. Acetat: Bronzefarbene Nädelchen, Schmelzpunkt 199°.) Trichlorketochinolin wird beim Erhitzen mit Braunstein und Salzsäure in Pentachlorketochinolin (s. d.) übergeführt.

Salzsaures Trichlorketochinolin, $C_9H_4Cl_3ON.HCl + 2H_2O$. Wasserhelle Säulen. Schmelzpunkt 100 bis 102°.

Dem Trichlorketochinolin kommt wahrscheinlich die Formel zu:

$$C_5H_3N\begin{cases} CO - CCl_2 \\ \quad\quad\;\; | \\ CCl{=}CH \end{cases}.$$

Cinchoninsäuredibromid, $COOH.C_9H_6N.Br_2$. Lange, rothe Nadeln. Schmelzpunkt 188°. Wenig beständig (Claus[3]).

Cinchoninsäuredijodid, $COOH.C_9H_6N.J_2$. Stahlblau glänzende Krystalltäfelchen. Verliert bei 200° Jod; schmilzt bei 242° (Claus[3]).

Cinchoninsäurechlorjod, $COOH.C_9H_6N.ClJ.HCl + 2H_2O$. (Dittmar[4]).

---

[1]) B. (1885) 18, 1617. — [2]) B. (1888) 21, 2983. — [3]) B. (1885) 18, 1308. — [4]) Ibid. 1618.

III. Oxyderivate der Dihydrochinolinbasen.

Die hierher gehörigen Dihydroderivate lassen sich auffassen als innere Anhydride der o-Amidohydrozimmtsäure (o-Amidophenylpropionsäure) und ihrer Derivate. Dieselben werden erhalten:

1) Durch Reduction der Orthonitrohydrozimmtsäure und ihrer Abkömmlinge, die zunächst in Amidohydrozimmtsäuren übergeführt werden, und dann Wasser abspalten, z. B.:

$$C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\CH_2CH_2COOH\end{matrix} = H_2O + C_6H_4\begin{matrix}\overset{H}{N}-CO\\ \quad\ \ |\\CH_2-CH_2\end{matrix}$$

2) Man erhält ferner Hydrocarbostyrile oder alkylirte Hydrocarbostyrile durch Einwirkung von Reductionsmitteln auf Carbostyril oder Carbostyriläther, und durch directe Alkylirung des Hydrocarbostyrils (durch Einwirkung von Jodäthyl etc.).

Die Alkylderivate des Hydrocarbostyrils scheinen, wie diejenigen des Carbostyrils, in zwei desmotropen Formen zu existiren, als Lactime und Lactame des o-Amidohydrozimmtsäureäthyläthers:

I. Lactimäther (H_2, H_2, OC_2H_5, N)

II. Lactamäther (H_2, H_2, O, NC_2H_5)

(vgl. S. 309).

Hydrocarbostyril, $C_9H_8N(OH)$. Entsteht bei der Reduction von o-Nitrohydrozimmtsäure mit Zinn und Salzsäure [Glaser und Buchanan[1]), Baeyer[2])].

Prismen. Schmelzpunkt 160°. Destillirt unzersetzt. Liefert beim Erhitzen mit Phosphorchlorid auf 140° Py-α-β-Dichlorchinolin, $C_9H_5Cl_2N$ (s. S. 271).

N-Aethylhydrocarbostyril:

(H_2, H_2, O, N, C_2H_5)

[1]) Zeitschr. 1869, 194. — [2]) B. (1879) 12, 460.

Entsteht durch Reduction der Aethylamidozimmtsäure mit Natriumamalgam, beim Ansäuern der alkalischen Lösung der so erhaltenen Aethylamidohydrozimmtsäure (Friedländer und Weinberg[1]):

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} N C_2H_5 \cdot H & & OH \\ CH_2-CH_2 & - & C=O \end{matrix}\right. = H_2O + C_6H_4\left\langle\begin{matrix} N(C_2H_5)-C=O \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}\right.$$

Wird ferner erhalten durch Einwirkung von Jodäthyl und Kali auf eine alkoholische Lösung von Hydrocarbostyril bei 100° (Friedländer und Weinberg[1]).

Dickflüssiges Oel.

Dihydro-Py-α-äthoxychinolin, $C_9H_8NOC_2H_5$ (Lactim des o-Amidohydrozimmtsäureäthylesters):

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ N=C-OC_2H_5 \end{matrix}\right.$$

Entsteht durch Reduction des Orthonitrohydrozimmtsäureäthylesters in alkalischer Lösung (Friedländer und Weinberg[2]).

Bildet sich auch durch Reduction des Aethylcarbostyrils mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung in der Kälte (Friedländer und Ostermaier[3]):

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} N=C-OC_2H_5 \\ CH=CH \end{matrix}\right. + H_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} N=C-OC_2H_5 \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}\right.$$

Silberglänzende Blättchen. Schmelzpunkt 199°. Wird von verdünnter, wässeriger Salzsäure schon bei 60° vollständig verseift, unter Bildung eines indifferenten, schwer löslichen Körpers von hohem Schmelzpunkt.

Substitutionsproducte des Hydrocarbostyrils.

B-2-Bromhydrocarbostyril, $C_6H_3Br\left\langle\begin{matrix} NH-CO \\ CH_2CH_2 \end{matrix}\right.$. Beim Behandeln von p-Brom-o-nitrozimmtsäure mit Zinn und Salzsäure entstehend (Gabriel und Zimmermann[4]).

Lange Nadeln. Schmelzpunkt 178°.

---

[1]) B. (1882) 15, 2104. — [2]) Ibid. 2103. — [3]) Ibid. 335; vgl. auch Friedländer und Weinberg, ibid. 1424. — [4]) B. (1880) 13, 1683.

B-2-Amidohydrocarbostyril, $C_6H_3\begin{cases}NH_2 \\ CH_2-CH_2 \\ NH-CO\end{cases}$. Entsteht beim Behandeln von o-p-Dinitrohydrozimmtsäure mit Zinn und Salzsäure (Gabriel und Zimmermann [1]).

Nadeln oder Prismen. Schmelzpunkt 211°.

$C_9H_{10}N_2O.HCl$. Nadeln.

Monobromamidohydrocarbostyril, $C_9H_9BrN_2O$. Entsteht beim Versetzen einer Lösung von Amidohydrocarbostyril in Eisessig mit Brom (Gabriel und Zimmermann [1]).

Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 218 bis 219°.

Dibromamidohydrocarbostyril, $C_9H_8Br_2N_2O$. Entsteht neben dem Monobromamidohydrocarbostyril (Gabriel und Zimmermann [1]).

Nadeln. Schmelzpunkt 179°.

Dioxyderivate des Dihydrochinolins, $C_9H_7N(OH)_2$.

Von den Dioxyderivaten des Dihydrochinolins sind zwei Verbindungen bekannt, welche wegen ihrer Beziehungen zum Carbostyril resp. Hydrocarbostyril als Py-β-Oxydihydrocarbostyril und Py-γ-Oxydihydrocarbostyril zu bezeichnen sind.

Py-β-Oxyhydrocarbostyril, $C_6H_4\begin{cases}CH_2-CHOH \\ NH-CO\end{cases}$. Entsteht bei der Reduction von Orthonitrophenyl-α-milchsäure. Die Nitrosäure geht hierbei zunächst in die Amidosäure über, die dann ihr Lactamanhydrid, das Py-β-Oxyhydrocarbostyril, bildet (Erlenmeyer u. Lipp [2]). Die Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}NHHCO.OH \\ CH_2.CHOH\end{cases} = H_2O + C_6H_4\begin{cases}NH-CO \\ CH_2-CH.OH\end{cases}.$$

Weisses, krystallinisches Pulver. Schmelzpunkt 197 bis 198°.

Py-γ-Oxydihydrocarbostyril, $C_9H_7N(OH)_2 + 2H_2O$. Entsteht bei der Reduction von Orthonitrophenyl-β-milchsäure, $C_9H_{11}NO_3$, mit Eisenoxydulhydrat (A. Einhorn [3]).

Die Orthonitrophenyl-β-milchsäure geht bei der Reduction über in Orthoamidophenyloxypropionsäure, welche dann weiter Wasser abspaltet und ihr Lactim, das Oxyhydrocarbostyril, liefert:

---

[1]) B. (1879) 12, 601. — [2]) A. 219, 230 u. B. (1883) 16, 2680. — [3]) Einhorn, B. (1884) 17, 2012.

$$C_6H_4\begin{cases}CHOH-CH_2-COOH\\ NH_2\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}CHOH\\ CH_2\\ COH\\ N\end{cases} + H_2O.$$

Py-γ-Oxyhydrocarbostyril bildet sich ebenfalls bei der Reduction des Orthonitrophenyllactamids, $NO_2C_6H_4.CHOH.CH_2.CONH_2$ (A. Einhorn[1]).

Die Reaction lässt sich wahrscheinlich durch folgende Gleichung ausdrücken, indem zunächst o-Amidophenyllactamid gebildet wird:

$$C_6H_4\begin{cases}CHOH-CH_2-CONH_2\\ NH_2\end{cases} + H_2O = C_6H_4\begin{cases}CHOH\\ CH_2\\ COH\\ N\end{cases} + H_2O + NH_3.$$

Ebenso wie das Amid liefern auch die Aether der o-Nitrophenylmilchsäure bei der Reduction Oxyhydrocarbostyril (Einhorn[2]).

Prächtige, glänzende, weisse Nadeln. Schmelzpunkt der krystallwasserhaltigen Substanz 95 bis 97°. Beim Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure entweicht das Wasser, die Krystalle werden matt und schmelzen nun bei 149 bis 150° (Einhorn).

Spaltet sich sowohl beim Schmelzen, als auch beim Erhitzen mit Wasser, dem eine Spur eines Alkalis oder einer Säure zugesetzt ist, in Carbostyril und Wasser.

Oxyderivate der homologen Dihydrochinolinbasen.

Dihydrooxylepidin, $CH_3C_9H_7NOH$. Durch Reduction des Oxylepidins mittelst Natrium in alkoholischer Lösung erhalten (Knorr und Klotz[3]). Daneben entsteht Tetrahydrolepidin, das allein durch Wasserdämpfe verflüchtigt wird (s. S. 414).

Nadeln. Schmelzpunkt 101°.

B-2-Propyldihydrocarbostyril, $C_3H_7.C_9H_7N.OH$. Wird erhalten durch Reduction der Orthoamidocumenylacrylsäure, $(CH_3)_2CH.C_6H_3\begin{cases}CH:CH.COOH\\ NH_2\end{cases}$, oder der isomeren Orthoamidonormalpropyl-

---

[1]) B. (1884) 17, 2012. — [2]) D. R. P. Kl. 22, Nr. 28900; vom 16. März 1884 (erloschen). — [3]) B. (1886) 19, 3300.

zimmtsäure, $C_3H_7 . C_6H_3 < \genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CH.COOH}{NH_2}$, mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung mit Essigsäure scheidet sich zunächst die freie Propylamidophenylpropionsäure, $C_3H_7 . C_6H_3 < \genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CH.COOH}{NH_2}$, aus, als gelber, schon unter 80° schmelzender Niederschlag, der sich aber von selbst unter Abspaltung von Wasser in das n-Propylhydrocarbostyril umwandelt (Widman[1]). (Es hat also bei der Bildung aus der Amidocumenylacrylsäure eine Umlagerung der Isopropylgruppe in die normale Propylgruppe stattgefunden.)

Farblose, vierseitige Tafeln oder prismatische Krystalle. Schmelzpunkt 134°.

Tetrahydroderivate der Chinolinbasen, $C_nH_{2n-7}N$.

Die Tetrahydrüre der Chinolinbasen entstehen durch Reduction der Chinolinbasen, unter Anlagerung von vier Atomen Wasserstoff an dieselben.

Die Anlagerung von Wasserstoff kann mit Hülfe der verschiedensten Reductionsmittel, in der Regel durch Zinn und Salzsäure, geschehen[2]). Die Bildung der Tetrahydrüre erklärt man, indem man annimmt, dass in den Chinolinbasen zwei Doppelbindungen gelöst werden, und der Wasserstoff sich an die frei gewordenen Valenzen der Kohlenstoffatome bezw. des Stickstoffatoms anlagere.

In erster Linie wird hierbei stets der Pyridinkern der Chinolinbasen reducirt, und die so erhaltenen Tetrahydrochinolinbasen erweisen sich gegen die weitere Einwirkung von nascirendem Wasserstoff äusserst beständig (Bamberger[3]).

Ein Tetrahydrochinaldin, $CH_3C_9H_{10}N$, entsteht ferner als Nebenproduct bei der Darstellung des Chinaldins aus Anilin und Acetaldehyd, indem der bei der Umsetzung ausgeschiedene Wasserstoff sich theilweise an das entstandene Chinaldin anlagert (siehe die Umsetzungsgleichung, Seite 240).

Das gleiche Tetrahydrochinaldin kann auch synthetisch gewonnen werden aus dem Orthonitrohydrozimmtsäuremethylketon:

$$C_6H_4 \left< \begin{matrix} CH_2 . CH_2 \\ \qquad\quad | \\ NO_2 \quad CO.CH_3 \end{matrix} \right. + 4 H_2 = C_6H_4 \left< \begin{matrix} CH_2 . CH_2 \\ \qquad\quad | \\ N - CH.CH_3 \\ H \qquad\qquad \end{matrix} \right. + 3 H_2O$$

(vgl. Seite 236 f.).

[1]) B. (1886) 19, 2771. — [2]) Nach Williams, B. (1878) 11, entsteht bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Chinolin eine Base, $C_{18}H_{14}N_2$, also wohl ein Dichinolyl (s. d.). — [3]) B. (1889) 22, 353.

Tetrahydrochinolinbasen können ferner auch unter gewissen Umständen aus Substitutionsderivaten der Chinolinbasen durch Reduction erhalten werden. So wird z. B. das Py-α-Chlorchinolin, C_9H_6ClN, durch Zinn und Salzsäure, unter gleichzeitiger Ersetzung des Chloratoms durch Wasserstoff, in Tetrahydrochinolin übergeführt. Ebenso können auch die im Pyridinkern hydroxylirten Chinolinbasen, $C_9H_6N(OH)$, beim Behandeln mit metallischem Natrium in alkoholischer Lösung, oder auch mit Zinn und Salzsäure, ganz oder theilweise in Tetrahydrochinolinbasen umgewandelt werden. So entsteht aus dem Carbostyril und aus dem Kynurin unter den angegebenen Bedingungen Tetrahydrochinolin, während das Oxylepidin, $CH_3.C_9H_5N.OH$, Tetrahydrolepidin, $CH_3.C_9H_{10}N$, neben Dihydrooxylepidin, $CH_3.C_9H_7N.OH$, bildet. Weiter kann sogar bei der Reduction unter Umständen eine in dem Chinolinkern enthaltene Carboxylgruppe abgespalten werden; so wurde aus der Kynurensäure, $C_9H_5N(OH)COOH$, beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure gleichfalls Tetrahydrochinolin gewonnen.

Tetrahydrochinolin soll endlich auch bei der trockenen Destillation gewisser, natürlich vorkommender Pflanzenbasen, z. B. des Cinchonins und des Brucins, mit Aetzkali erhalten sein.

Die so entstehenden Tetrahydrochinolinbasen sind secundäre Basen, welche alle charakteristischen Eigenschaften dieser Verbindungen zeigen.

So vermögen dieselben sich mit noch zwei Molecülen eines Alkyljodides umzusetzen, indem zunächst das jodwasserstoffsaure Salz einer tertiären Base, und aus dieser letzteren selbst ein quaternäres Ammoniumjodid gebildet wird. Es giebt z. B. das Tetrahydrochinolin mit Methyljodid die folgenden Verbindungen:

$C_9H_{10}NH$ Tetrahydrochinolin — $C_9H_{10}N.CH_3$ N-Methyltetrahydrochinolin

$C_9H_{10}NCH_3.CH_3J$
N-Methyltetrahydrochinolinmethyljodid

Zur Unterscheidung der so entstehenden, am Stickstoffatom alkylirten tertiären Basen von den im Benzol- oder Pyridinkern alkylsubstituirten secundären Basen, $C_xH_y.C_9H_9NH$, bezeichnet man zweckmässig die ersteren Verbindungen als N-Methyl-, N-Aethyl- u. s. w. -tetrahydrochinolinbasen.

Die auf dem beschriebenen Wege erhaltenen quaternären Ammoniumjodide, $C_9N_{10}NC_xH_y.C_xH_yJ$, zeigen das normale Verhalten dieser Verbindungen, indem sie nicht durch Alkalien, sondern nur durch Silberoxyd und Wasser zerlegt werden können. (Unterschied von den entsprechenden Verbindungen der Chinolinbasen.)

Als secundäre Basen können die Tetrahydrochinoline sich ferner auch mit Säuren, Säurechloriden oder Säureanhydriden umsetzen, und es können so Acetyl- und Benzoylverbindungen, z. B. $C_9H_{10}NCOCH_3$ u. s. w., gewonnen werden.

Ferner können diese secundären Basen (bei der Einwirkung von Kaliumisocyanat auf die salzsauren Salze) direct in substituirte Harnstoffe übergeführt werden; und endlich bilden sie bei der Einwirkung von salpetriger Säure Nitrosamine, z. B. $C_9H_{10}N.NO$, welche letzteren wiederum alle Eigenschaften der Nitrosamine zeigen, z. B. durch Reduction in Hydrazine übergeführt werden können; so giebt das Nitrosotetrahydrochinolin, $C_9H_{10}N.NO$, durch Reduction das Tetrahydrochinolinhydrazin, $C_9H_{10}N.NH_2$.

Ausserdem sind diese Nitrosoverbindungen auch noch dadurch ausgezeichnet, dass sie sich bei der Einwirkung von alkoholischer Salzsäure in isomere, im Benzolkern die Nitrosogruppe enthaltende Verbindungen umlagern. Die durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Tetrahydrochinoline zunächst entstehenden Nitrosamine sind bei den betreffenden Basen, die durch Umlagerung aus ihnen aber sich bildenden isomeren Nitrosotetrahydrochinolinverbindungen weiter unten für sich und im Zusammenhange abgehandelt.

Durch Oxydationsmittel werden die Tetrahydrochinolinbasen anscheinend nur schwierig angegriffen; doch ist bisher nur wenig über die hierbei entstehenden Verbindungen bekannt. Mit Eisenchlorid geben viele Tetrahydrochinolinbasen charakteristische Färbungen.

Die Halogene wirken gleichfalls oxydirend auf diese Hydrobasen ein, und wandeln dieselben in Substitutionsderivate der Chinolinbasen um.

Von den Tetrahydrochinolinbasen besitzt das N-Methyltetrahydrochinolin, $C_9H_{10}.NCH_3$, oder Kaïrolin seiner physiologischen Wirkung halber — es fand zeitweilig als antipyretisches Mittel medicinische Verwendung — ein besonderes Interesse.

A. Chinolintetrahydrür.

Tetrahydrochinolin, $C_9H_{11}N$. Entsteht beim Behandeln von Chinolin mit Zink und Salzsäure oder Zinn und Salzsäure (Wischnegradsky[1]), oder nach Königs[2]) mit Natriumamalgam, sowie auch bei der Einwirkung von metallischem Natrium auf Chinolin, neben Dichinolyl (s. d.) (Weidel und Gläser[3]).

Wird ferner auch erhalten bei der Reduction des Py-α-Chlorchinolins, C_9H_6NCl (s. S. 271), mittelst Zinn und Salzsäure (Friedländer und Ostermaier[4]); aus dem Carbostyril, $C_9H_6N.OH$, durch Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung (Knorr und Klotz[5]); aus dem Kynurin, $C_9H_6N.OH$, und der Kynurensäure, $C_9H_5N(OH)(COOH)$, beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure (Kretschy[6]). Soll sich endlich

[1]) B. (1879) 12, 1481; (1880) 13, 2312 u. 2400; vgl. auch Königs und Hoffmann, B. (1883) 16. 728. — [2]) B. (1881) 14, 100 u. B. (1883) 16, 728. — [3]) M. 7, 328. — [4]) B. (1882) 15, 334. — [5]) B. (1886) 19, 3302. — [6]) M. 2, 83.

auch bilden bei der Destillation des Cinchonins (Oechsner de Coninck[1]), sowie des Brucins (O. de Coninck[2]) mit Aetzkali. (Jedoch wird der Siedepunkt der so erhaltenen Base zu 210 bis 215° angegeben.)

Flüssigkeit. Erstarrt im Kältegemisch zu farblosen Nadeln. Siedepunkt 244 bis 246° (bei 724 mm Druck).

Tetrahydrochinolin wird durch die verschiedensten Oxydationsmittel, Kaliumbichromat und Schwefelsäure, Braunstein, Ferricyankalium, in alkalischer Lösung u. s. w. nur schwierig angegriffen; es entstehen dabei nur kleine Mengen von Chinolin neben amorphen, nicht weiter untersuchten Substanzen. Kaliumpermanganat verbrennt es völlig zu Anthranilsäure und Oxalsäure (Hoffmann und Königs[3]); dagegen wird das Tetrahydrochinolin leicht beim Erhitzen mit Nitrobenzol zu Chinolin oxydirt (Lellmann und Reusch[4]).

Beim Durchleiten durch ein glühendes, mit Bimssteinstücken gefülltes Rohr entsteht Indol und Chinolin. Mit Brom entsteht Tribromchinolin. Mit weniger Brom entsteht Monobrom- und Dibromtetrahydrochinolin.

Das salzsaure Salz des Tetrahydrochinolins hat eine stark fiebervertreibende Wirkung, wird aber in Bezug auf Brauchbarkeit von seinen methylirten und äthylirten Derivaten (s. u.) übertroffen.

$C_9H_{11}N.HCl$. Prismen. Schmelzpunkt 180 bis 181° (Friedländer und Ostermaier[5]). — $(C_9H_{11}N.HCl)_2PtCl_4$. Röthlichgelbe Krystalle. Schmelzpunkt 200°. — $C_9H_{11}N.SO_4H_2$. Prismen oder monokline Tafeln. Schmelzpunkt 136 bis 137°.

Carbonat: Durch Einleiten feuchter Kohlensäure in eine Ligroïnlösung des Tetrahydrochinolins erhalten (Bamberger[6]). Schweres, allmälig zu weissen, glänzenden Nädelchen erstarrendes Oel.

Nitrosotetrahydrochinolin, $C_9H_{10}N.NO$. Entsteht bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf die verdünnte, schwefelsaure Lösung des Tetrahydrochinolins [Hoffmann und Königs[7]), Ziegler[8])]. Das entstandene Product wird am besten sofort nach seiner Bildung mit Aether ausgeschüttelt.

Gelbliches Oel. Wandelt sich in alkoholischer Lösung auf Zusatz einer alkoholischen Lösung von Chlorwasserstoffsäure in der Kälte in B-3-Nitrosotetrahydrochinolin, $NO.C_9H_9NH$ (s. d.) um [O. Fischer und Hepp[9]), Ziegler[10])].

Nitronitrosotetrahydrochinolin, $C_9H_9<^{NO_2}_{N—NO}$. Aus dem Nitrosamin beim Behandeln mit Salpetersäure erhalten. Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 137 bis 138° (L. Hoffmann und W. Königs[11]).

---

1) C. R. 94, 87 u. B. (1882) 15, R. 948. — 2) C. R. 99, 1077 u. B. (1885) 18, R. 73. — 3) B. (1883) 16, 735. — 4) B. (1889) 22, 1390. — 5) B. (1882) 15, 335. — 6) B. (1889) 22, 354. — 7) B. (1883) 16, 727. — 8) B. (1888) 21, 862. — 9) B. (1887) 20, 1250. — 10) B. (1888) 21, 862. — 11) B. (1883) 16, 730.

Tetrahydrochinolinhydrazin, $C_9H_{10}N - NH_2$. Entsteht bei der Reduction des Nitrosotetrahydrochinolins mit Zinkstaub und Eisessig auf dem Wasserbade (L. Hoffmann und W. Königs [1]).

Weisse Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzpunkt 55 bis 56°. Siedepunkt gegen 255°.

$(C_9H_{10}N.NH_2)_2H_2SO_4 + 2H_2O$. Gelbe, glänzende Nadeln.

Tetrahydrochinolintetrazon, $C_9H_{10}.N.N:N.N.C_9H_{10}$. Entsteht beim Schütteln der kalten Aetherlösung des Tetrahydrochinolinhydrazins mit gelbem Quecksilberoxyd (L. Hoffmann und W. Königs [2]).

Farblose Nadeln. Schmelzpunkt 160°. Schwache Base.

Acetyltetrahydrochinolin, $C_9H_{10}N(C_2H_3O)$. [Wischnegradsky (l. c.), Hoffmann und Königs [3]].

Flüssigkeit. Sehr schwache Base. Durch heisse Salzsäure leicht verseifbar. Siedepunkt 295°. Wird durch Kaliumpermanganat zu Oxalylanthranilsäure oxydirt.

Benzoyltetrahydrochinolin, $C_9H_{10}NCO.C_6H_5$ (Wischnegradsky, Hoffmann und Königs [3]). Tafeln. Schmelzpunkt 75°.

Tetrahydrochinolinharnstoff, $CO\begin{matrix}<NH_2\\<NC_9H_{10}\end{matrix}$. Entsteht aus Kaliumcyanat und salzsaurem Tetrahydrochinolin (Hoffmann und Königs [4]).

Nadeln. Schmelzpunkt 146,5°.

N-Methyltetrahydrochinolin = Kaïrolin, $C_9H_{10}N.CH_3$. Das jodwasserstoffsaure Salz entsteht bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Tetrahydrochinolin (Hoffmann und Königs [5]).

Wird zweckmässiger erhalten durch Reduction des Chinolinjodmethylates, $C_9H_7NCH_3J$, mit Zinn und Salzsäure (Ausbeute nahezu 50 Proc. der Theorie) [W. Körner [6]), A. Böhringer [7]), Feer und W. Königs [8])].

Oel. Siedepunkt 242 bis 244° (bei 720 mm Druck). Das salzsaure und schwefelsaure Salz fand seiner antipyretischen Wirkung wegen zeitweilig medicinische Verwendung (Kaïrolin).

$[C_9H_{10}N(CH_3HCl)]_2PtCl_4$. Ziegelrother Niederschlag. Schmelzpunkt 177°. — $C_9H_{10}NCH_3.CH_3Cl$. Weisse Prismen.

Tetrahydrochinolinchlormethylat, $C_9H_{11}NCH_3Cl + H_2O$. Durch Erhitzen des salzsauren Tetrahydrochinolins mit Methylalkohol erhalten (Ostermaier [9]).

Farblose, grosse Tetraëder. Schmelzpunkt 244°. Sehr hygroskopisch.

$(C_9H_{11}NCH_3Cl)_2PtCl_4$. Krystalle. — Pikrat: Lange, gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 125°. — $C_9H_{11}NCH_3Cl.JCl$. Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 86°.

[1]) B. (1883) 16, 730. — [2]) Ibid. 731. — [3]) Ibid. 734. — [4]) Ibid. 733. — [5]) Ibid. 732. — [6]) B. (1885) 18, 2388. — [7]) B. (1884) 17, R. 59; Engl. P. 6022 vom 16. December 1882. — [8]) B. (1885) 18, 2388. — [9]) B. (1885) 18, 595.

N-Methyltetrahydrochinolinmethyljodid, $C_9H_{10}NCH_3.CH_3J$. Neben dem N-Methyltetrahydrochinolin bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Tetrahydrochinolin sich bildend (Hoffmann und Königs[1]).

Salzsaures Salz: Farblose Prismen.

N-Methyltetrahydrochinolinmethylhydroxyd, $C_9H_{10}NCH_3CH_3OH$. Entsteht beim Erhitzen des Tetrahydrochinolins mit überschüssigem Methyljodid, und Zersetzen des zunächst entstandenen Jodides mit Alkali.

Die durch Ueberführung in das ferrocyanwasserstoffsaure Salz gereinigte Base wurde nicht isolirt; sie spaltet aber beim Eindampfen der wässerigen Lösung bei 150° Methylalkohol ab, und bildet Kaïrolin (Feer und W. Königs[2]).

N-Aethyltetrahydrochinolin, $C_9H_{10}NC_2H_5$. Das jodwasserstoffsaure Salz, $C_9H_{10}NC_2H_5.HJ$, entsteht bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Tetrahydrochinolin (Wischnegradsky[3]); ferner bei der Reduction von Chinolinäthyljodid mit Zink oder Zinn und Salzsäure, oder mit Natriumamalgam, $C_9H_7N.C_2H_5J + H_4 = C_9H_{10}N.C_2H_5.HJ$ (Claus und Stegelitz[4]).

Farbloses Oel. Siedepunkt 254 bis 258°.

Platindoppelsalz, $[C_9H_{10}(C_2H_5)N.HCl]_2PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen. Schmelzpunkt 160°. — $[C_9H_{10}(C_2H_5)N.HCl]_2CdCl_2$. Dünne Kryställchen. Schmelzpunkt 105°. — $C_9H_{10}(C_2H_5)N.CH_3J$ (Claus und Stegelitz[5]). Bildet farblose Krystalle. Schmelzpunkt 178°. — $[C_9H_{10}(C_2H_5)N.CH_3Cl]_2PtCl_4$ (Claus und Stegelitz). Hellgelbe Nädelchen.

Hexahydrotriäthylchinolin, $[C_9H_8(C_2H_5)N]_3$. Bei der Reduction von Chinolinäthyljodür mit Zinn und Salzsäure oder Natriumamalgam entsteht neben dem Tetrahydroäthylchinolin das Hexahydrotriäthylchinolin (Claus und Stegelitz[6]).

Farbloses, zähes Oel.

$[C_9H_8(C_2H_5)N]_3\,2\,HCl.PtCl_4$. Hellrothes Pulver.

Phenyldihydrochinolylmethan, $C_6H_5CH.(C_9H_{10}N)_2$. Durch Condensation von Benzaldehyd mit Tetrahydrochinolin und Chlorzink erhalten (Einhorn[7]).

Schwefelgelber, mikrokrystallinischer Körper. Schmelzpunkt 152 bis 153°. Bildet mit Salzsäure ein Salz, das von Alkohol mit rothvioletter Farbe gelöst, und durch Oxydationsmittel in einen grünen Farbstoff übergeführt wird.

Paranitrophenyldihydrochinolylmethan. Gelber Körper. Schmelzpunkt 177° (Einhorn[7]).

---

[1]) B. (1883) 16, 733. — [2]) B. (1885) 18, 2392. — [3]) B. (1880) 13, 2400. — [4]) B. (1884) 17, 1328. — [5]) Ibid. 1331. — [6]) Ibid. 1332. — [7]) B. (1886) 19, 1243.

B. Tetrahydrüre der homologen Chinolinbasen.

B-1-Methyltetrahydrochinolin. Diese Base ist selbst nicht isolirt worden; dagegen ist dargestellt das:

B-1-Methylnitrosotetrahydrochinolin, $CH_3C_9H_9N.NO$. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das Tetrahydroorthotoluchinolin (nicht weiter untersucht) gewonnen (Ziegler[1]).

Gelbliches Oel. Wird durch alkoholische Salzsäure in das isomere B-1-Methyl-3-nitrosotetrahydrochinolin, $CH_3.NO.C_9H_8NH$ (s. d.), umgewandelt.

Tetrahydrochinaldin (Py-α-Methylchinolintetrahydrür), $CH_3C_9H_{10}N$. Entsteht bei der Reduction des Chinaldins (Doebner und v. Miller[2]); Tetrahydrochinaldin bildet sich auch als Nebenproduct bei der Darstellung des Chinaldins aus Aldehyd und Anilin, durch partielle Reduction durch den bei der Reaction frei werdenden Wasserstoff (Doebner und v. Miller[3]); ferner bei der Reduction des Orthonitrohydrozimmtsäuremethylketons (Orthonitrohydrocinnamylmethylketon), $C_6H_4{}^{NO_2}_{CH_2.CH_2.CO.CH_3}$ (O. R. Jackson[4]) (vgl. S. 236 f.).

Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit. Siedepunkt 246 bis 248° (bei 709 mm Druck). Die wässerige Lösung der Salze wird durch Oxydationsmittel (Eisenchlorid u. s. w.) blutroth gefärbt.

Nitrosotetrahydrochinaldin, $CH_3C_9H_9N.NO$. Entsteht neben einem Nitronitrosotetrahydrochinaldin, $CH_3.C_9H_8(NO_2)N.NO$ (s. u.), bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die salzsaure Lösung des Tetrahydrochinaldins [Doebner und v. Miller[5]), Möller[6])].

Gelbes Oel. Giebt mit Phenol und Schwefelsäure die Liebermann'sche Reaction.

Nitronitrosotetrahydrochinaldin, $CH_3.C_9H_8(NO_2)N.NO$. Entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die salzsaure oder alkoholische Lösung des Tetrahydrochinaldins (neben der Nitrosoverbindung), und beim Schütteln des Nitrosotetrahydrochinaldins mit verdünnter Salpetersäure (Möller[6]).

Goldgelbe Blättchen. Schmelzpunkt 152°. Giebt mit Phenol und Schwefelsäure gleichfalls die Liebermann'sche Reaction. Wird durch Zinn und Salzsäure zu einem Hydrazin (leicht zersetzliche Blättchen) reducirt.

---

[1]) B. (1888) 21, 866. — [2]) B. (1883) 16, 2467; D. R. P. Kl. 12, Nr. 24317 vom 19. August 1882. — [3]) B. (1884) 17, 1698; vgl. auch Pictet und Duparc, B. (1887) 20, 3417. — [4]) B. (1881) 14, 889. — [5]) B. (1883) 16, 2467. — [6]) A. 242, 314.

N-Methyltetrahydrochinaldin, $CH_3.C_9H_9.NCH_3$. Aus Jodmethyl und Tetrahydrochinaldin (Doebner und v. Miller[1]). Entsteht auch durch Reduction von Chinaldinjodmethylat, $C_{10}H_9NCH_3J$, mit Zinn und Salzsäure (Möller[2]).

Farblose Flüssigkeit. Siedepunkt 247 bis 248° (bei 708 mm Druck). Charakteristisch für das Methylhydrochinaldin, sowie für die analogen Basen ist, dass sie beim Erwärmen mit Benzotrichlorid und Chlorzink smaragdgrüne, dem Malachitgrün ähnliche Farbstoffe liefern.

$(C_{11}H_{15}N.HCl)_2PtCl_4$. Rothe, körnige Krystalle. Schwer löslich in Wasser.

$CH_3C_9H_9NCH_3.CH_3J$. Farblose, kleine Nadeln. Schmelzpunkt 205° (Möller[3]). — $CH_3C_9H_9NCH_3.CH_3OH$. Durch Einwirkung von frisch gefälltem Silberoxyd auf das Jodid erhalten (Kalilauge wirkt auf das Jodid überhaupt nicht ein) (Unterschied von den Chinaldinalkyljodiden) (Möller[3]). Hygroskopische, tafelförmige Krystalle. Schmilzt über 100°. Stark alkalisch. Zerfällt beim Erhitzen in N-Methyltetrahydrochinaldin und Methylalkohol.

$(C_{12}H_{18}NCl)_2PtCl_4$. Ziegelrothe Krystalle. — $C_{12}H_{18}NCl.AuCl_3$. Citronengelbe Nadeln. — $(C_{12}H_{18}N)_2Cr_2O_7$. Kleine, sechsseitige Tafeln. — Pikrat: Schmelzpunkt 187 bis 188° (E. Fischer und Steche[4]).

N-Aethyltetrahydrochinaldin, $C_{10}H_{12}N.C_2H_5$. Entsteht durch Erhitzen des Tetrahydrochinaldins mit Jodäthyl, oder durch Reduction des Chinaldinjodäthylates mit Zinn und Salzsäure (Möller[5]).

Farblose Flüssigkeit. Siedepunkt 256°.

$(C_{12}H_{17}N.HCl)_2PtCl_4$. Rothe, körnige Krystalle. — Jodmethylat: Farblose Nadeln. Schmelzpunkt 187°. Wird von Kalilauge nicht angegriffen.

N-Py-β-Dimethyltetrahydrochinolin, $CH_3C_9H_9NCH_3$. Durch Reduction des N-Py-β-Dimethyldihydrochinolins, $CH_3.C_9H_7NCH_3$, mit Zinn und Salzsäure erhalten (E. Fischer und Steche[6]).

Helles Oel. Siedepunkt 239° (bei 749 mm Druck). Besitzt brennenden Geschmack und chinolinähnlichen Geruch.

Sulfat: Feine, farblose Blättchen. — Pikrat: Hellgelbe Tafeln. Schmelzpunkt 161 bis 162°. — $C_{11}H_{15}N.CH_3J$. Farblose Blättchen oder Nadeln. Schmelzpunkt 250 bis 251°.

Tetrahydrolepidin, $CH_3.C_9H_{10}N$. Entsteht bei der Reduction des Lepidins mit Zinn und Salzsäure, sowie des Oxylepidins, $CH_3.C_9H_5N(OH)$, mittelst Natrium in alkoholischer Lösung, neben Dihydrooxylepidin (Knorr und Klotz[7]), und wird von letzterer Verbindung durch Destillation mit Wasserdampf getrennt (s. S. 406).

Farbloses, stark lichtbrechendes Oel von stechendem Geruch. Siedepunkt 250 bis 253° (bei 740 mm Druck).

---

[1]) B. (1883) 16, 2468. — [2]) A. 242, 316. — [3]) Ibid. 318. — [4]) Ibid. 358. — [5]) Ibid. 321. — [6]) Ibid. 356. — [7]) B. (1886) 19, 3301.

N-Methyl-Py-γ-methyltetrahydrochinolin, $(CH_3).C_9H_9NCH_3$. Entsteht bei der Reduction des Lepidinjodmethylats, $CH_3C_9H_6NCH_3J$, sowie durch Reduction des N-Methyllepidons, $CH_3.C_9H_5ONCH_3$ (s. S. 344), mittelst Natrium in alkoholischer Lösung (Knorr und Klotz[1]).

Farblose Flüssigkeit. Siedepunkt 255° (bei 757 mm Druck). Bräunt sich schnell an der Luft.

B-1-4-Dimethyltetrahydrochinolin, $(CH_3)_2C_9H_9N$. Bildet sich bei der Reduction des B-1-4-Dimethylchinolins, $(CH_3)_2C_9H_5N$ (s. S. 260) (Berend[2]).

Flüssigkeit. Siedepunkt 271°.

$C_{11}H_{15}N.HCl$. Nadeln oder sechsseitige Täfelchen.

B-1-Methyltetrahydrochinaldin, $(CH_3)_2C_9H_9N$. Durch Reduction von Orthomethylchinaldin mit Zinn und Salzsäure erhalten (Doebner und v. Miller[3]).

Farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Siedepunkt 260 bis 262°. Wird durch Eisenchlorid in wässeriger Lösung der Salze blutroth gefärbt.

$(C_{11}H_{15}N.HCl)_2PtCl_4$. Nadeln.

Hydroorthomethylchinaldinmethylat, $C_{11}H_{14}N.CH_3$. Flüssigkeit. Siedepunkt 242 bis 245° (Doebner und v. Miller[4]).

B-3-Methyltetrahydrochinaldin, $(CH_3)_2C_9H_9N$. Entsteht durch Erhitzen von P-Methylchinaldin mit Zinn und Salzsäure (Doebner und v. Miller[5]).

Farblose Flüssigkeit. Siedepunkt 267°.

Eisenchlorid bewirkt in den Salzlösungen der Hydrobase eine Rothfärbung.

Py-α-Aethyltetrahydrochinolin, $C_2H_5C_9H_{10}N$. Entsteht bei der Reduction des Py-α-Aethylchinolins, $C_2H_5C_9H_6N$ (s. S. 262), mit Zinn und Salzsäure (Reher[6]).

Flüssigkeit. Siedepunkt 259 bis 263°.

Salzsaures Salz: Farblose Nadeln. In der Lösung der Salze wird durch Eisenchlorid eine blutrothe Färbung erzeugt.

Py-γ-Aethyltetrahydrochinolin. Durch Reduction des Py-γ-Aethylchinolins, $C_2H_5C_9H_6N$ (s. S. 263), mit Zinn und Salzsäure erhalten (Reher[7]).

Flüssigkeit. Siedepunkt 271 bis 275°.

B-1-3-Dimethyltetrahydrochinaldin, $(CH_3)_3C_9H_8N$. Durch Reduction des B-1-3-Dimethylchinaldins, $(CH_3)_3C_9H_4N$, mit Zinn und Salzsäure erhalten (Panajotow[8]).

---

[1]) B. (1886) 19, 3302. — [2]) B. (1885) 18, 3165. — [3]) B. (1883) 16, 2469. — [4]) Ibid. 2470. — [5]) Ibid. 2471. — [6]) B. (1886) 19, 2998. — [7]) Ibid. 3000. — [8]) B. (1887) 20, 34.

Oel. Siedepunkt 200 bis 250°.

$(C_{12}H_{17}N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Orangefarbige Blättchen.

Py-α-Aethyl-β-methyltetrahydrochinolin, $C_2H_5 \cdot CH_3 \cdot C_9H_9N$. Als Nebenproduct bei der Darstellung des Aethylmethylchinolins aus Propionaldehyd und Anilin entstehend (Doebner und v. Miller, Kugler[1]). Entsteht ferner durch Reduction des Aethylmethylchinolins mit Zinn und Salzsäure (Doebner und v. Miller, Kugler[2]).

Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit. Siedepunkt 260 bis 262°. Wird durch Eisenchlorid roth gefärbt.

B-1-Methyl-Py-α-äthyl-β-methyltetrahydrochinolin, $(CH_3)_2(C_2H_5)C_9H_8N$. Durch Reduction des B-1-Methyl-Py-α-äthyl-β-methylchinolins, $(CH_3)_2 \cdot (C_2H_5)C_9H_4N$ (s. S. 265), mit Zinn und Salzsäure erhalten (Harz[3]).

Gelbliches Oel. Siedepunkt 274 bis 276° (bei 724 mm Druck).

B-2-Methyl-Py-α-äthyl-β-methyltetrahydrochinolin, $(CH_3)_2(C_2H_5)C_9H_8N$. Aus dem B-2-Methyl-Py-α-äthyl-β-methylchinolin, $(CH_3)_2(C_2H_5)C_9H_4N$ (s. S. 265), durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhalten (Harz[4]).

Schwach gelb gefärbtes Oel. Siedepunkt 282 bis 285°.

B-3-Methyl-Py-α-äthyl-β-methyltetrahydrochinolin, $(CH_3)_2 \cdot (C_2H_5)C_9H_8N$. Durch Reduction des B-3-Methyl-Py-α-äthyl-β-methylchinolins, $(CH_3)_2 \cdot (C_2H_5)C_9H_4N$ (s. S. 265), mit Zinn und Salzsäure erhalten (Harz[5]).

Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Siedepunkt 285 bis 286°.

Salzsaures Salz: Farblose, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln. — $(C_{13}H_{19}NHCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Braune Krystallblättchen. — $C_{13}H_{18}N \cdot NO$. Zähes, langsam krystallinisch erstarrendes Oel. — $C_{13}H_{18}NCH_3$. Gelbliches Oel. Siedepunkt 275 bis 280°. — $(C_{13}H_{18}NCH_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 2H_2O$. Nadeln.

Py-α-Hexyl-β-amyltetrahydrochinolin, $C_{20}H_{33}N$. Als Nebenproduct bei der Darstellung des Hexylamylchinolins, also bei der Einwirkung von Oenanthol auf Anilin und Salzsäure entstehend (Doebner und v. Miller, Spady[6]).

Oel. Siedepunkt 270 bis 310°.

Halogenderivate der Tetrahydrochinolinbasen.

Zur Darstellung dieser Verbindungen kann man

1) von den Chinolinbasen ausgehen, und an diese unmittelbar die Halogene anlagern. So wird durch Einwirkung von Brom auf Chinolin

[1]) B. (1884) 17, 1717. — [2]) Ibid. 1716. — [3]) B. (1885) 18, 3401. — [4]) Ibid. 3399. — [5]) Ibid. 3387. — [6]) B. (1884) 17, 1720.

das Chinolintetrabromid oder Tetrabromtetrahydrochinolin, $C_9H_7NBr_4$, gebildet. In gleicher Weise können auch Chlor, Brom und Jod besonders leicht an die Halogenalkylverbindungen der Chinolinbasen angelagert werden, und es entstehen dann die Halogenalkylverbindungen der entsprechend substituirten Tetrahydrochinolinbasen.

2) Oder man kann vom Tetrahydrochinolin ausgehen, und in diesem z. B. durch Behandeln mit Brom ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Brom ersetzen.

Allerdings aber verläuft bei Einwirkung von überschüssigem Brom die Reaction leicht so, dass gleichzeitig eine Oxydation des reducirten Pyridinkernes eintritt, und statt des erwarteten gebromten Tetrahydrochinolins Tribromchinolin, $C_9H_4Br_3N$, gebildet wird.

Bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff kann das Brom ganz oder theilweise wieder herausgenommen werden; so entsteht z. B. bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf das Chinolintetrabromid das Dibromtetrahydrochinolin, $C_9H_9Br_2N$. Die halogensubstituirten Tetrahydrochinolinbasen sind noch, wenn zum Theil auch schwach, basischer Natur. Das salzsaure Salz des durch Bromiren des Tetrahydrochinolins erhaltenen Dibromchinolins wird z. B. durch Wasser vollkommen in seine einfacheren Bestandtheile zerlegt.

Die Stellung der Halogenatome in diesen Verbindungen ist noch unbekannt; nur ist anzunehmen, dass die Halogene sich an den Pyridinkern angelagert haben.

Propyljodidchinolintetrachlorid, $C_9H_7N.C_3H_7J.Cl_4$. Bei fortgesetztem Einleiten von Chlor in die Chloroformlösung des Chinolinpropyljodides erhalten. Entsteht auch bei der Einwirkung von Jodtrichlorid auf das Chinolinpropylchlorid (Claus und Collischonn[1]).

Schwefelgelbe, verfilzte, feine Nädelchen. Schmelzpunkt 144 bis 145°. Wird bei anhaltendem Kochen mit Wasser in Chinolinpropylchlorid übergeführt, und besitzt daher vielleicht die Zusammensetzung, $C_9H_7N.C_3H_7Cl.JCl_3$.

Monobromtetrahydrochinolin, $C_9H_{10}BrN$. Entsteht neben Dibromtetrahydrochinolin bei der Einwirkung von Brom (1 Mol.) auf Tetrahydrochinolin (Hoffmann und W. Königs[2]).

Krystallinisch erstarrendes Oel. Bildet mit salpetriger Säure eine Nitrosoverbindung.

$C_9H_{10}BrN.HBr$. Farblose Nadeln. Schmelzpunkt 192°.

Ein zweites

Monobromtetrahydrochinolin, $C_9H_{10}BrN$, entsteht bei der Einwirkung von Brom auf das Acetyltetrahydrochinolin, unter Abspaltung der Acetylgruppe (Endemann[3]).

Schmelzpunkt 33°.

[1]) B. (1886) 19, 2507. — [2]) B. (1883) 16, 737. — [3]) Am. Chem. Soc. 7, 222 u. B. (1886) 19, R. 26.

N-Methylmonobromtetrahydrochinolin, $C_9H_9BrNCH_3$. Durch Einwirkung von Brom auf das N-Methyltetrahydrochinolin erhalten (Endemann[1]).

(Nähere Angaben über die Eigenschaften der Verbindung fehlen.)

Dibromtetrahydrochinolin, $C_9H_9Br_2N$. Entsteht, neben dem Monobromtetrahydrochinolin, bei der Einwirkung von 2 Mol. Brom auf das Tetrahydrochinolin (Hoffmann und W. Königs[2]).

Zähflüssiges Oel. Erstarrt im Kältegemisch. Schwache Base. Bildet mit salpetriger Säure eine Nitrosoverbindung.

$C_9H_9Br_2N.HCl$. Krystalle. Schmelzpunkt 162°. — $(C_9H_9Br_2N.HCl)_2PtCl_4$. Gelbe Krystalle.

Dibromtetrahydrochinolin, $C_9H_9Br_2N$. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf das Chinolintetrabromid erhalten (Claus und Istel[3]).

Tafelförmige, nahezu farblose Krystalle. Schmelzpunkt 65 bis 66°.

Salzsaures Salz: Röthlich gefärbte Nädelchen. Schmelzpunkt 74 bis 75° — $(C_9H_9Br_2N.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Krystallinisch. Zerfällt bei 166°. — Nitrat: Röthliche, säulenförmige Krystalle. Schmelzpunkt 189°. — Sulfat: Farblose Blättchen. Zerfällt bei 246°. — Oxalat: Tafelförmige, farblose Krystalle. Schmelzpunkt 171°.

Chinolintetrabromid, $C_9H_7NBr_4$. Durch Einwirkung von Brom auf Chinolin in der Kälte erhalten (Grimaux[4]).

Rothe Nadeln. Sehr unbeständig. Giebt beim Uebergiessen mit Alkohol bromwasserstoffsaures Chinolindibromid.

Propyljodidchinolintetrabromid, $C_9H_7NC_3H_7J.Br_4$. Orangerothes Pulver. Schmelzpunkt 48 bis 58°. Sehr wenig beständig (Claus und Collischonn[5]).

Dijodtetrahydrochinolin, $C_9H_9J_2N$. Entsteht bei der Einwirkung von Chlorjod auf Tetrahydrochinolin (Dittmar[6]).

Amorpher, rothbrauner Körper. Schmilzt unter 100°, anscheinend unter Zersetzung. In Alkalien löslich, wird durch Ammoniak nicht geschwärzt.

Propylbromidchinolintetrajodid, $C_9H_7N.C_3H_7Br.J_4$. Durch Einwirkung von 2 Mol. Jod auf die Chloroformlösung des Chinolinpropylbromides erhalten (Claus und Collischonn[7]).

Schwarze Nädelchen mit grünem Reflex. Schmelzpunkt 49°.

Propyljodidchinolintetrajodid, $C_9H_7N.C_3H_7J.J_4$. Jodähnliche Täfelchen. Schmelzpunkt 50° (Claus und Collischonn[8]).

---

[1]) Am. Chem. Soc. 7, 222 u. B. (1886) 19, R. 26. — [2]) B. (1883) 16, 737. — [3]) B. (1882) 15, 822. — [4]) Bull. soc. chim. 38, 124. — [5]) B. (1886) 19, 2506. — [6]) B. (1885) 18, 1619. — [7]) B. (1886) 19, 2505. — [8]) Ibid. 2506.

Sulfosäuren der Tetrahydrochinolinbasen.

In ähnlicher Weise wie beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure das Piperidin, $C_5H_{11}N$, zu Pyridin, C_5H_5N, oxydirt, und theilweise in eine Pyridindisulfosäure übergeführt wird (vgl. S. 48 u. 186), so bildet sich auch beim Erhitzen des Tetrahydrochinolins, $C_9H_{11}N$, mit concentrirter Schwefelsäure auf 300° nicht eine Tetrahydrochinolinsulfosäure, sondern indem gleichzeitig eine Oxydation des reducirten Pyridinkernes erfolgt, Chinolin und Chinolindisulfosäure (Hoffmann und Königs[1]). Die einzige bisher bekannte Tetrahydrochinolinsulfosäure ist daher auch nicht aus Tetrahydrochinolin, sondern durch Reduction einer Chinolinsulfosäure, sowie einer Bromchinolinsulfosäure (indem bei der Reduction das Brom gleichzeitig durch Wasserstoff ersetzt wird) erhalten worden.

B-4-Tetrahydrochinolinsulfosäure, $C_9H_{10}N.SO_2OH + H_2O$. Durch Reduction der Chinolinanasulfosäure, $C_9H_6N.SO_2OH$, sowie der B-1-Brom-4-chinolinsulfosäure, $C_9H_5BrN.SO_2OH$ (s. S. 290), mit Zinn und Salzsäure erhalten (Lellmann und Lange[2]).

Kleine Blättchen und Täfelchen. Wird durch Oxydationsmittel (Eisenchlorid, Chromsäure) braun gefärbt; die durch Eisenchlorid hervorgerufene Färbung wird nach starkem Schütteln purpurn, dann grasgrün.

Nitrosoderivate der Tetrahydrochinolinbasen, welche die Nitrosogruppe im Benzolkern enthalten.

Wie schon oben erwähnt wurde, bilden die Tetrahydrochinolinbasen als secundäre Basen mit salpetriger Säure Nitrosamine.

Diese Nitrosamine wandeln sich bei der Einwirkung alkoholischer Salzsäure, in gleicher Weise wie dies zuerst von O. Fischer und Hepp (s. u.) am Phenylmethylnitrosamin, $C_6H_5N(CH_3)NO$, und an anderen aromatischen Nitrosaminen beobachtet wurde, in isomere Nitrosoverbindungen um, welche die Nitrosogruppe in dem Benzolkern, und zwar in der B-3-Stellung enthalten. (Den Beweis, dass bei dieser Reaction die Nitrosogruppe in der That in die B-3-Stellung eintritt, siehe unten beim B-3-Nitrosotetrahydrochinolin, sowie beim B-3-Amidotetrahydrochinolin.)

---

[1]) B. (1883) 16, 736. — [2]) B. (1887) 20, 3087.

Die durch Ersetzung des Wasserstoffatomes der Imidogruppe durch Alkylreste von den Tetrahydrochinolinbasen sich ableitenden tertiären Basen können unmittelbar bei der Einwirkung von salpetriger Säure in Nitrosoverbindungen übergeführt werden, welche die Nitrosogruppe wahrscheinlich gleichfalls im Benzolkern enthalten. Dies ist z. B. der Fall beim N-Methyltetrahydrochinolin oder Kaïrolin.

Durch reducirende Mittel werden diese Nitrosoverbindungen in Amidotetrahydrochinoline umgewandelt.

Eigenthümlicherweise entsteht ferner aus dem B-3-Nitrosotetrahydrochinolin unter gewissen Bedingungen unter Abspaltung von Wasser B-3-Amidochinolin:

$$NO.C_9H_9NH = NH_2C_9H_6N + H_2O.$$

Es findet also hier eine Oxydation des reducirten Pyridinkerns und gleichzeitig eine Reduction der im Benzolkern befindlichen Nitrosogruppe statt.

Als secundäre Base kann das B-3-Nitrosotetrahydrochinolin noch eine Nitrosogruppe aufnehmen, und bildet dann das Dinitrosotetrahydrochinolin, $NO.C_9H_9N.NO$.

B-3-Nitrosotetrahydrochinolin, $NO.C_9H_9NH$. Bildet sich durch moleculare Umlagerung bei der Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Chlorwasserstoffsäure auf die alkoholische Lösung des Nitrosotetrahydrochinolins, $C_9H_{10}N.NO$, bei 25°. Die Lösung nimmt sofort eine gelbrothe Färbung an, und scheidet allmälig die isomere Verbindung in braunen Krystallen ab [O. Fischer und Hepp[1], Ziegler[2])].

Die durch Ammoniak aus wässeriger Lösung abgeschiedene freie, gelbgrün gefärbte Base krystallisirt aus Benzol in stahlblauen, derben Krystallen, Schmelzpunkt 134°.

Giebt bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure B-3-Amidotetrahydrochinolin, $NH_2C_9H_9NH$ (s. d.). Da für diese Verbindung die B-3-Stellung der Amidogruppe auf anderem Wege bewiesen ist, so ergiebt sich auch die gleiche Stellung für die Nitrosogruppe (Ziegler[2]). Das B-3-Nitrosotetrahydrochinolin wandelt sich bei mehrtägigem Stehen der wässerigen Lösung des salzsauren Salzes, oder bei mehrstündigem Kochen am Rückflusskühler unter Abscheidung von Wasser in B-3-Amidochinolin, $NH_2C_9H_6N$, um:

$$NO.C_9H_9NH - H_2O = NH_2.C_9H_6N$$

(vgl. S. 299) [O. Fischer und Hepp[3]), Ziegler[4])]. Bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf die Lösung des B-3-Nitrosotetrahydrochinolins in Eisessig entsteht das

Paradinitrosotetrahydrochinolin, $(NO)C_9H_9.NO$. Moosgrüne, lange Nadeln. Schmelzpunkt 98°. Verpufft, über den Schmelz-

[1]) B. (1887) 20, 1251. — [2]) B. (1888) 21, 862. — [3]) Ibid. 866. — [4]) Ibid. 864.

punkt erhitzt, explosionsartig. Giebt die bekannte Liebermann'sche Reaction der Nitrosoverbindungen (Ziegler[1]).

Mit salzsaurem Phenylhydrazin verbindet sich das B-3-Nitrosotetrahydrochinolin zu einer Verbindung: $C_{15}H_{18}N_4O$, glänzende, gelbe Krystallschuppen. Schmelzpunkt 126° (Ziegler[2]). Zersetzt sich höher erhitzt explosionsartig.

Nitrosokaïrolin, $NO.C_9H_9NCH_3$. Bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf die schwefelsaure Lösung des Kaïrolins entstehend (Feer und W. Königs[3]).

Grüne Blättchen. Giebt die bekannte Liebermann'sche Reaction der Nitrosoverbindungen nicht.

Die grosse Aehnlichkeit dieser Verbindung mit dem Nitrosodimethylanilin und der Umstand, dass das analog zusammengesetzte, am Stickstoffatom methylirte Piperidin durch salpetrige Säure nicht verändert wird, machen es wahrscheinlich, dass die Nitrosogruppe in dem Nitrosokaïrolin nicht in dem reducirten Pyridinkern, sondern im Benzolkern sich befindet.

B-1-Methyl-3-nitrosotetrahydrochinolin, $CH_3.NO.C_9H_8NH$. Durch Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf das isomere B-1-Methylnitrosotetrahydrochinolin, $CH_3.C_9H_9N.NO$, unter molecularer Umlagerung gewonnen (Ziegler[4]).

Die aus dem salzsauren Salz durch Ammoniak abgeschiedene freie Base bildet ein olivengrünes Pulver, oder (aus Benzol) stahlblaue, metallglänzende Krystalle. Schmelzpunkt 140°. Giebt reducirt B-1-Methyl-3-amidotetrahydrochinolin (s. d.).

Nitroderivate der Tetrahydrochinolinbasen.

Leichter anscheinend als die Chinolinbasen werden die Tetrahydrochinolinbasen von concentrirter Salpetersäure angegriffen. Aus dem Tetrahydrochinolin wird bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure zunächst Nitrosotetrahydrochinolin, dann Nitronitrosotetrahydrochinolin, und endlich Chinolsäure, $C_9H_4N(OH)_2NO_2$, gebildet (Hoffmann und W. Königs[5]). Es findet also hier schliesslich gleichzeitig auch eine Oxydation des reducirten Pyridinkernes statt.

Glatter noch lässt sich das N-Methyltetrahydrochinolin oder Kaïrolin, $C_9H_{10}NCH_3$, nitriren, das in eine Mono- und eine Dinitroverbindung übergeführt werden kann.

[1]) B. (1888) 21, 864. — [2]) Ibid. — [3]) B. (1885) 18, 2389. — [4]) B. (1888) 21, 866. — [5]) B. (1883) 16, 736.

Es sind bisher nur wenige Nitroverbindungen dargestellt. Bei der Reduction werden dieselben in Amidoverbindungen umgewandelt.

Mononitrokaïrolin, $C_{10}H_{12}N.NO$. Entsteht bei der Einwirkung von Salpeter auf die Lösung des Kaïrolins in concentrirter Schwefelsäure bei niederer Temperatur (Feer und W. Königs[1]).

Lange, rothe Nadeln. Schmelzpunkt 93 bis 94°. Besitzt noch basische Eigenschaften. Wird durch Zinnchlorür in Amidokaïrolin, $C_{10}H_{12}N.NH_2$ (s. d.), übergeführt.

Dinitrokaïrolin, $C_{10}H_{11}N.(NO_2)_2$. Bildet sich bei der Nitrirung des Kaïrolins in essigsaurer Lösung mittelst rauchender Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur (Feer und W. Königs[1]).

Goldgelbe Blättchen. Schmelzpunkt 148°.

Amidoderivate der Tetrahydrochinolinbasen.

Zur Darstellung der Amidotetrahydrochinoline können zwei Wege dienen:

1) Dieselben können erhalten werden durch Reduction der Amidochinoline mittelst Zinn und Salzsäure, indem der Wasserstoff sich an den Pyridinkern des Chinolins anlagert, z. B.:

$$NH_2C_9H_6N + 2H_2 = NH_2C_9H_9NH.$$

2) Ferner entstehen dieselben bei der Reduction der im Benzolkern die Nitrosogruppe enthaltenden Nitrosotetrahydrochinoline, sowie der Nitrotetrahydrochinoline, indem die Nitroso- bezw. die Nitrogruppe zur Amidogruppe reducirt wird.

Die Verbindungen sind stark basisch.

B-3-Amidotetrahydrochinolin, $NH_2C_9H_9NH$. Entsteht bei der Reduction des B-3-Amidochinolins, $NH_2C_9H_6N$, mit Zinn und Salzsäure (Ziegler[2]); bildet sich ferner in gleicher Weise aus dem B-3-Nitrosotetrahydrochinolin, $NO.C_9H_9NH$ [O. Fischer und Hepp[3], Ziegler[4])].

Weisse, perlmutterglänzende Blättchen, oder stark lichtbrechende, rhomboëdrische Krystalle. Schmelzpunkt 97°. Giebt in wässeriger oder schwach essigsaurer Lösung mit Eisenchlorid eine violette Färbung, die auf Zusatz von Salzsäure in grün umschlägt. Die Amidogruppe muss in der B-3-Stellung sich befinden, da das Amidochinolin, welches durch Reduction in diese Hydrobase übergeführt wird, die Amidogruppe in dieser Stellung enthält (Ziegler[2]).

[1]) B. (1885) 18, 2390. — [2]) B. (1888) 21, 863. — [3]) B. (1887) 20, 1251. — [4]) B. (1888) 21, 862.

$NH_2C_9H_9NH.2HCl$. Schneeweisse, hygroskopische Nadeln. Schmelzpunkt 244 bis 246°. — $NH_2.C_9H_9NH.2HCl.PtCl_4$. Gelbes, krystallinisches Pulver. — Oxalat: Lange, farblose Nadeln. Schmelzpunkt 168°. — Pikrat: Atlasglänzende, zeisiggrüne Krystalle. Schmelzpunkt 176°. — $(CH_3)_2N.C_9H_9NCH_3.2CH_3J$. Nahezu farblose Krystalle. Schmelzpunkt 171°. — Wird durch Alkalien nicht verändert (Ziegler[1]). — $CH_3CO.NHC_9H_9NCOCH_3$. Durch Erhitzen des Amidohydrochinolins mit Eisessig erhalten (Ziegler[1]). Concentrisch gruppirte, farblose Nadeln. Schmelzpunkt 172°.

Amidokaïrolin, $NH_2.C_9H_9NCH_3$. Durch Reduction des Mononitrokaïrolins mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung erhalten (Feer und W. Königs[2]).

Bei niederer Temperatur erstarrendes Oel. Schwärzt sich an der Luft allmälig unter Zersetzung.

$C_{10}H_{14}N_2.2HCl.PtCl_4$. Krystallinisch.

Bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf die schwefelsaure Lösung des Amidokaïrolins entsteht eine Verbindung $C_{10}H_{13}N_3O + 5H_2O$, welche aus Wasser in intensiv feuerrothen Nadeln krystallisirt. Schmelzpunkt 144°. Giebt nicht die Liebermann'sche Reaction der Nitrosoverbindungen. Löst sich in verdünnten Säuren mit intensiv rother Farbe auf. Die Constitution der Verbindung ist noch unaufgeklärt.

$C_{10}H_{13}ON_3.HCl$. Rothe Nädelchen (Feer und W. Königs[3]).

B-3-Dimethylamidotetrahydrochinolinchlormethylat, $N(CH_3)_2.C_9H_{10}NCH_3Cl + ?H_2O$. Aus dem Dimethylamidochinolin durch Reduction, und Methylirung erhalten (Ostermayer[4]).

Die freie Base, welche wenig beständig ist, und eine höchst unangenehme Einwirkung auf die Haut ausübt, ist nicht isolirt worden. Das salzsaure Salz bildet feine, nahezu farblose Nadeln. Schmelzpunkt 220°.

$C_9H_{10}N(CH_3)_2N.CH_3Cl.JCl$. Gelbe, rhombische Krystalle. Schmelzpunkt 127°.

B-1-Methyl-3-amidotetrahydrochinolin, $CH_3.NH_2C_9H_8NH$. Durch Reduction des B-1-Methyl-3-nitrosotetrahydrochinolin, $CH_3.NO.C_9H_8NH$, erhalten (Ziegler[5]).

Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid roth, auf Zusatz von Salzsäure smaragdgrün gefärbt.

$C_{10}H_{14}N_2.2HCl$. Farblose Krystalle. Schmelzpunkt 166°.

---

[1]) B. (1888) 21, 865. — [2]) B. (1885) 18, 2391. — [3]) Ibid. 2392. — [4]) Ibid. 596. — [5]) B. (1888) 21, 866.

Oxyderivate der Tetrahydrochinolinbasen.

Die Oxytetrahydrochinoline sind erhalten worden durch Reduction der Oxychinoline mittelst Zinn und Salzsäure. Dass bei dieser Reaction die im Pyridinkern hydroxylirten Chinolinbasen, wie das Carbostyril, Kynurin, Oxylepidin durch gleichzeitig erfolgende Reduction der Hydroxylgruppe in Tetrahydrochinolin, bezw. dessen Homologe, übergeführt werden können, ist bereits früher (S. 408) erwähnt worden.

Die Oxytetrahydrochinoline vereinigen in sich die Eigenschaften von secundären Basen und von Phenolen. Die erstere Natur äussert sich darin, dass diese Verbindungen noch stark basisch sind, Nitrosamine, wie z. B. $HO.C_9H_9NNO$, bilden können, und sich mit 2 Mol. eines Alkyljodides umsetzen, wobei zunächst am Stickstoff alkylirte, tertiäre Basen, z. B. $HO.C_9H_9NCH_3$, dann quaternäre Ammoniumjodide, z. B. $HO.C_9H_9NCH_3.CH_3J$, entstehen. Ferner kann auch das Wasserstoffatom der Imidgruppe durch Säureradicale ersetzt werden.

Die Phenolnatur der Oxytetrahydrochinoline giebt sich andererseits dadurch zu erkennen, dass dieselben mit Metallen Salze zu bilden vermögen, und dass sie ferner beim Erhitzen mit Alkyljodiden und Aetzalkalien nicht die soeben erwähnten tertiären Basen, sondern isomere Alkyläther, z. B. $CH_3O.C_9H_9NH$, bilden.

Diese Alkyläther der Oxytetrahydrochinoline können übrigens auch durch Reduction der Alkyläther der Oxychinoline gewonnen werden. Dieselben zeigen ihrerseits wiederum noch die Eigenschaften secundärer Basen, und so können aus ihnen Nitrosamine, z. B. $CH_3O.C_9H_9N.NO$, ferner tertiäre Basen, z. B. $CH_3O.C_9H_9NCH_3$, und endlich quaternäre Ammoniumjodide, z. B. $CH_3O.C_9H_9NCH_3.CH_3J$, gewonnen werden. Die aus den letzteren bei der Einwirkung von Silberoxyd und Wasser entstehenden quaternären Ammoniumbasen sind stark basische Verbindungen, und werden bei der Destillation unter Abspaltung von Alkoholen wieder in tertiäre Basen zurückverwandelt, z. B.:

$$CH_3O.C_9H_9NCH_3.CH_3OH = CH_3O.C_9H_9NCH_3 + CH_3OH.$$

Die schon bei dem N-Methyltetrahydrochinolin oder Kaïrolin, $C_9H_{10}NCH_3$, hervorgehobene Eigenschaft, antipyretisch zu wirken, findet sich in erhöhtem Maasse bei einigen am Stickstoffatom alkylirten Oxytetrahydrochinolinen, sowie bei einigen Alkyläthern der Oxytetrahydrochinoline, und den von diesen durch weitere Alkylirung sich ableitenden tertiären Basen. Die folgende Zusammenstellung zeigt, welche der hierher gehörigen Verbindungen zeitweilig als fieberstillende Mittel Anwendung gefunden haben; ferner ihre chemische Zusammensetzung; ihre Beziehungen zum Kaïrolin, und endlich ihren vulgären Namen:

N-Methyltetrahydrochinolin, $C_9H_{10}NCH_3$, oder Kaïrolin.

Salzsaures B-1-Oxy-N-methyltetrahydrochinolin, HO $C_9H_9NCH_3.HCl + H_2O$, oder Kairin.

Salzsaures B-1-Oxy-N-äthyltetrahydrochinolin, HO $C_9H_9NC_2H_5.HCl$, oder Kairin A.

B-3-Methoxytetrahydrochinolin, $CH_3O.C_9H_9NH$, oder Thallin.

Der erste Anstoss zur Darstellung und physiologischen Untersuchung der hydrirten Chinolinbasen war durch den Umstand gegeben, dass man auf Grund verschiedener Untersuchungen im Cinchonin und im Chinin die Anwesenheit eines reducirten Pyridin- oder Chinolinkernes vermuthen musste. Die Entdeckung der fieberstillenden Eigenschaften der oben aufgeführten Verbindungen schien in der That auch auf eine Zusammengehörigkeit derselben mit den Chinabasen sowohl in physiologischer Hinsicht, wie auch rücksichtlich ihrer Constitution hinzuweisen. Indessen haben spätere Erfahrungen gezeigt, dass derartige Schlüsse doch mit Vorsicht zu ziehen sind. Denn einerseits sind die Erwartungen, welche man an die Verwendung, besonders auch des Kairins und des Thallins, geknüpft hatte, nicht in Erfüllung gegangen, weil dieselben in ihrer Wirksamkeit das Chinin nicht entfernt erreichen, auch wohl nicht frei von störenden Nebenwirkungen sind. Andererseits ist aber auch eine grosse Anzahl von Verbindungen in den letzten Jahren bekannt geworden, welche gleichfalls stark antipyretisch wirken, und zum Theil eine bedeutend grössere Anwendung erfahren haben, als dies je mit dem Kairin oder dem Thallin der Fall war; dabei aber ihrer chemischen Zusammensetzung nach ohne Zweifel in keinem Zusammenhang mit dem Chinin stehen; wie z. B. das Antipyrin, das Antifebrin oder Acetanilid, das Phenacetin u. s. w.

Immerhin aber ist es bemerkenswerth, dass diesen hydrirten Chinolinbasen die genannte physiologische Wirkung eigen ist, während das B-1-Oxychinolin und das Methoxychinolin direct giftig sind, und das salzsaure B-1-Oxyhydrochinolin, sowie das B-1-Methoxyhydrochinolin zwar eine Wirkung nach der Richtung des Chinins hin zeigen, aber zu unangenehmen Nebenwirkungen, wie localer Zersetzung des Eiweiss u. s. w. Veranlassung geben (Filehne[1]).

B-1-Oxytetrahydrochinolin, $HO.C_9H_9NH$. Bei der Reduction des B-1-Oxychinolins mit Zinn und Salzsäure erhalten (Bedall und O. Fischer[2]).

Blättchen oder prismatische Krystalle (aus Benzol). Schmelzpunkt 121 bis 122°. Sublimirt unzersetzt in Nadeln. In heissem Wasser ziemlich leicht löslich. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid

---

[1]) B. (1883) 16, 719. — [2]) B. (1881) 14, 1368; (1883) 16, 713.

dunkelrothbraun gefärbt. Färbt sich beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid intensiv roth.

B-1-Oxytetrahydronitrosochinolin, $HO.C_9H_9N.NO$. Entsteht bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf die schwefelsaure Lösung des B-1-Oxytetrahydrochinolins (Bedall und O. Fischer[1]).

Gelbliche, glänzende Tafeln. Schmelzpunkt 67 bis 68°. Wird durch Zinkstaub und Eisessig wieder in das B-1-Oxytetrahydrochinolin zurückverwandelt.

B-1-Oxy-N-methyltetrahydrochinolin, $HO.C_9H_9NCH_3$. Bildet sich beim Erhitzen des B-1-Oxytetrahydrochinolins mit Methylchlorid, Methylbromid, Methyljodid oder Methylnitrat; und ferner auch beim Erhitzen des salzsauren Oxytetrahydrochinolins mit Methylalkohol auf 160 bis 180° (O. Fischer[2]).

Tafelförmige Krystalle. Schmelzpunkt 114°. Starke Basis. Leicht löslich in ätzenden Alkalien.

Das salzsaure Salz des o-Oxyhydromethylchinolins bildet das Kairin des Handels (s. u.).

Die verdünnte, schwefelsaure Lösung des o-Oxyhydromethylchinolins giebt mit Natriumnitrit einen rothgelben Farbstoff. Durch einen Tropfen Eisenchlorid wird in der kalten alkoholischen Lösung eine tiefbraune Trübung hervorgerufen. Eisenvitriol färbt die alkoholische Lösung der Methylbase dunkelroth.

Salzsaures B-1-Oxy-N-methyltetrahydrochinolin („Kairin"), $C_9H_9(OH)NCH_3.HCl + H_2O$. Farblose, glänzende, monokline Krystalle. Die grösseren Krystalle färben sich schwach violett.

Das Kairin wirkt stark fiebervertreibend (Filehne[3]). Es bedingt in grösseren Dosen genommen (wie Versuche an Hunden zeigten) eine bedeutende Verringerung des Gehaltes an Sauerstoff und Kohlensäure im Blut, und eine starke Herabsetzung der respiratorischen Capacität [Hallopeau und Girat[4]), Le Nobel[5]), Quinquaud[6]), Brouardel und Leroye[7])]. Kairin tödtete in einer Dose von 3 g einen Hund von 7 kg Gewicht nach 12 Stunden. Das Kairin wird schwer resorbirt, aber schnell ausgeschieden, und daher nicht in erheblicher Menge im Körper angehäuft (Carrara[8]).

Die alkoholische Gährung durch Bierhefe wird durch Kairin nicht gehemmt; dagegen stört es zu 1 Proc. die Keimung der Kresse.

Ueber den toxikologischen Nachweis siehe Carrara, Anm.[8]).

---

[1]) B. (1881) 14, 1369. — [2]) B. (1883) 16, 714. D.R.P. Kl. 12, Nr. 21150 vom 1. März 1882 (Erloschen). — [3]) Berl. klin. Wochenschr. 1882, Nr. 45 und 1883, Nr. 6; sowie B. (1883) 16, 719. — [4]) Compt. rend. soc. biolog. 1883. — [5]) Ibid. 1884, 285. — [6]) Ibid. 1884, 287. — [7]) Ibid. 1885, 104 u. B. (1887) 20, R. 335. — [8]) Ann. di chim. e di farmacol. 4. Ser., 4, 81 u. B. (1887) 20, R. 335.

Kairin wird im Harn als eine Aetherschwefelsäure ausgeschieden, ; mit Chlorkalk eine prachtvoll fuchsinrothe Färbung giebt (Petri[1]).

B-1-Oxy-N-methyltetrahydrochinolinjodmethylat, $H_9(OH)NCH_3.CH_3J$. Durch Erhitzen von B-1-Oxy-N-methyltetra-drochinolin mit Jodmethyl und Methylalkohol erhalten (O. Fischer d Kohn[2]).

Farblose, zolllange Prismen. Schmelzpunkt 215 bis 216°. Nahezu zersetzt destillirbar. Wandelt sich bei der Destillation mit Aetzkali, lem das Jod abgespalten wird, und eine moleculare Umlagerung ein-tt, in B-1-Methoxy-N-methyltetrahydrochinolin, $C_9H_9(OCH_3)NCH_3$. S. 428), um.

B-1-Oxy-N-äthyltetrahydrochinolin, $C_9H_9(OH)NC_2H_5$. us o-Oxyhydrochinolin und Jodäthyl bei 50 bis 60°, oder noch besser aus Oxyhydrochinolin und Bromäthyl beim Erhitzen auf 120° [O. Fischer[3]), . Fischer und Renouf[4])].

Weisse Tafeln oder Blättchen oder prächtige, monokline Prismen. hmelzpunkt 76°.

Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung dunkelbraun, Eisen-triol bewirkt die Abscheidung dunkler, schwarzgrüner Flocken.

Salzsaures Orthooxyhydroäthylchinolin (Kairin A), $H_9(OH)N.C_2H_5.HCl$. Prachtvolle, farblose Nadeln oder rhombische ismen. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid vorübergehend lett gefärbt.

Wirkt stark fiebervertreibend (Filehne[5]).

B-1-Oxy-N-äthyltetrahydrochinolinjodäthylat, HO , $H_9NC_2H_5C_2H_5J$. Aus dem B-1-Oxy-N-äthyltetrahydrochinolin und läthyl erhalten (O. Fischer und Kohn[6]).

Farblose Prismen. Schmelzpunkt 160°. Giebt mit Aetzkali erhitzt ; B-1-Aethoxy-N-äthyltetrahydrochinolin, $C_2H_5O.C_9H_9NC_2H_5$ S. 429).

B-1-Oxy-tetrahydroäthylenchinolin, $(HO.C_9H_9N)_2C_2H_4$. s dem B-1-Oxytetrahydrochinolin und Aethylenbromid beim Erhitzen f 150° erhalten (O. Fischer und Kohn[7]).

Kleine, seideglänzende Prismen. Schmelzpunkt 233°. Nur schwach sisch.

Salzsaures Salz: Kleine, farblose Prismen. Wird durch Eisenchlorid alkoholischer Lösung erst schön violett, dann braunroth gefärbt;

---

[1]) Centralbl. med. Wissensch. 1884, 305 f. u. B. (1884) 17, R. 506, vgl. :h Maragliano, Centralbl. med. Wissensch. 1884, 673 ff. u. 696 f. — [2]) B. 86) 19, 1041. — [3]) B. (1883) 16, 717. — [4]) B. (1884) 17, 756. — [5]) Berl. ı. Wochenschr. 1882, Nr. 45; 1883, Nr. 6. — [6]) B. (1886) 19, 1044. — [7]) Ibid. 1046 f.

ähnlich reagirt Eisenvitriol. Besitzt gleichfalls antipyretische Wirkung, aber schwächer als das Kairin.

Kairocoll, $C_{11}H_{11}NO_2$. Entsteht beim Erhitzen von B-1-Oxytetrahydrochinolin mit Monochloressigsäure (O. Fischer[1]):

$$2\,C_9H_{11}ON + ClCH_2.COOH$$
$$= C_{11}H_{11}NO_2 + C_9H_{11}ON.HCl + H_2O.$$

Schneeweisse Nadeln. Schmelzpunkt 66°.

B-1-Methoxytetrahydrochinolin, $CH_3O.C_9H_9NH$. Entsteht bei der Reduction des B-1-Methoxychinolins, $CH_3O.C_9H_6N$, mit Zinn und Salzsäure (Bedall und O. Fischer[2]).

Dickes, schweres Oel, von süsslichem Geruch, in der Wärme stechend riechend. Wird durch Eisenchlorid intensiv roth gefärbt.

$CH_3OC_9H_9NH.HCl$. Dicke Prismen.

Nitroso-B-1-Methoxytetrahydrochinolin, $CH_3O.C_9H_9N.NO$. Gelbliche Prismen. Schmelzpunkt 80°. In concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure mit carminrother Farbe löslich (Bedall und O. Fischer[3]).

B-1-Methoxy-N-methyltetrahydrochinolin, $CH_3O.C_9H_9NCH_3$. Bildet sich beim Erhitzen des Natriumsalzes des B-1-Oxy-N-methyltetrahydrochinolins mit Jodmethyl und Methylalkohol; entsteht auch unter Abspaltung von Jod und Wasserstoff, und bei gleichzeitiger molecularer Umlagerung, bei der Destillation des B-1-Oxy-N-methyltetrahydrochinolinjodmethylates mit Aetzkali:

$$HO.C_9H_9NCH_3.CH_3J + KOH = CH_3O.C_9H_9NCH_3 + KJ + H_2O$$

(O. Fischer und Kohn[4]).

Hellgelbes Oel. Siedepunkt 256 bis 258°. Die schwach saure Lösung wird durch Natriumnitrit carminroth gefärbt. Eisenchlorid ruft in verdünnter schwefelsaurer Lösung eine rosarothe Färbung hervor.

Salzsaures Salz: Leicht lösliche, farblose Prismen. — $(C_{11}H_{15}ON.HCl)_2PtCl_4$. Gelbe Prismen. Schmelzpunkt 199°. — $C_{11}H_{15}ON.H_2SO_4$. Farblose Prismen. — $C_{11}H_{15}ON.CH_3J$. Lange, farblose Prismen. Schmelzpunkt 175°. Unzersetzt (auch über Aetzkali) destillirbar. — $C_{11}H_{15}ON.CH_3OH$. Aus dem Jodid durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd erhalten. Stark basische, krystallinische Masse. Sehr hygroskopisch. Zieht begierig Kohlensäure aus der Luft an. Spaltet sich beim Erhitzen glatt in Methoxytetrahydromethylchinolin und Methylalkohol (O. Fischer und Kohn a. a. O.). — $(C_{11}H_{15}ON.CH_3Cl)_2PtCl_4$. Lange, gelbe Prismen. — Schmelzpunkt 200° (unter Zersetzung). — $C_{11}H_{15}ON.C_2H_5J$. Farblose Prismen. — Schmelzpunkt 160°.

B-1-Aethoxytetrahydrochinolin, $C_2H_5O.C_9H_9NH$. Durch Reduction des B-1-Aethoxychinolins, $C_2H_5O.C_9H_6N$, mit Zinn und Salzsäure erhalten [O. Fischer[5]), O. Fischer und Renouf[6])].

---

[1]) B. (1883) **16**, 719. — [2]) B. (1881) **14**, 2571. — [3]) Ibid. 2572. — [4]) B. (1886) **19**, 1041 ff. — [5]) B. (1883) **16**, 718. — [6]) B. (1884) **17**, 759.

Oel. Siedepunkt 275 bis 276°.

B-1-Aethoxytetrahydronitrosochinolin, $C_2H_5O.C_9H_9N.NO$. Kurze, gelbe Prismen. Schmelzpunkt 113°. In concentrirter Salzsäure mit dunkelrother Farbe löslich (O. Fischer[1]).

B-1-Aethoxy-N-methyltetrahydrochinolin, $(C_2H_5O)C_9H_9N.CH_3$. Aus o-Aethoxyhydrochinolin und Jodmethyl bei 50 bis 60° (O. Fischer[2]).

Hellgelbes, nicht erstarrendes Oel. Siedepunkt 269 bis 270°.

B-1-Aethoxy-N-äthyltetrahydrochinolin (Aethylkairin), $C_9H_9(OC_2H_5)NC_2H_5$. Aus Aethoxyhydrochinolin und Bromäthyl bei 120 bis 130° (O. Fischer und Renouf[3]). Entsteht auch bei der Destillation des B-1-Oxy-N-äthyltetrahydrochinolinjodäthylates, $HO.C_9H_9NC_2H_5.C_2H_5J$, mit Aetzkali (O. Fischer und Kohn[4]).

Farblose, seideglänzende Blättchen. Schmelzpunkt 33°. Siedepunkt 266 bis 268° bei 716 mm.

$C_{13}H_{19}ON.C_2H_5J$. Lange, farblose Prismen. Schmelzpunkt 136 bis 137°. — $C_{13}H_{19}ON.C_2H_5OH$. Stark basisch. Giebt bei der Destillation wieder Aethylkairin. — $(C_{13}H_{19}ON.C_2H_5Cl)_2PtCl_4$. Kurze, orangegelbe Prismen. (O. Fischer und Kohn[5]).

B-1-Aethoxy-N-äthyltetrahydrodinitrochinolin, $C_2H_5OC_9H_7(NO_2)_2NC_2H_5$. Durch Nitrirung des Aethylkairins in concentrirter, schwefelsaurer Lösung (mittelst Salpeter) erhalten (O. Fischer und Kohn[6]).

Gelbe Prismen. Schmelzpunkt 76 bis 77°. Basisch.

B-1-Aethoxy-N-acetyltetrahydrochinolin, $C_2H_5O.C_9H_9NCOCH_3$.

Gelbes Oel. Siedepunkt 307° (O. Fischer und Renouf[7]).

B-1-Acetoxy-N-äthyltetrahydrochinolin, $C_2H_3O.OC_9H_9NC_2H_5$ (Acetylkairin).

Prismen. Schmelzpunkt 63 bis 64° (O. Fischer und Kohn[8]).

B-2-Oxytetrahydrochinolin. Bei der Reduction des B-2-Oxychinolins, $C_9H_6N.OH$, mit Zinn und Salzsäure werden, nach der Entfernung des Zinns, farblose Prismen eines in Wasser leicht löslichen Salzes gewonnen, das wohl das salzsaure Salz des B-2-Oxytetrahydrochinolins darstellt, aber nicht näher untersucht wurde. Färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid in wässeriger Lösung anfangs lichtgelb, dann braunroth, und zeigt dabei chinonähnlichen Geruch (Skraup[9]).

B-3-Oxytetrahydrochinolin, $C_9H_{10}(OH)N$. Bei der Reduction von p-Oxychinolin mit Zinn und Salzsäure (es entstehen zwei Isomere neben einander) erhalten (Skraup[10]).

---

[1]) B. (1883) 16, 718. — [2]) Ibid. — [3]) B. (1884) 17, 760. — [4]) B. (1886) 19, 1044. — [5]) Ibid. 1045. — [6]) Ibid. 1048. — [7]) B. (1884) 17, 759. — [8]) B. (1886) 19, 1046. — [9]) M. 3, 567. — [10]) Ibid. 558.

Weisses Pulver. Schmelzpunkt 148°[1]).

$C_9H_{10}(OH)N.HCl$. Prismen oder Nädelchen. — Acetat: Farblose Nadeln. Schmelzpunkt 82°.

B-3-Methoxytetrahydrochinolin, $CH_3O.C_9H_9NH$ (Tetrahydro-p-chinanisol oder Thallin). Entsteht bei der Reduction des B-3-Chinanisols, $CH_3O.C_9H_6N$, mit Zinn und Salzsäure (Skraup[2]). Das salzsaure Salz der Hydrobase krystallisirt nach Entfernung des Zinns durch Schwefelwasserstoff beim Eindampfen der Lösung zuerst aus, während das unveränderte Chinanisolsalz in der Lösung verbleibt (Ausbeute 70 bis 80 Proc. der Theorie). Bildet sich auch beim Erhitzen von B-3-Oxytetrahydrochinolin mit Jodmethyl, Methylalkohol und Aetznatron[3]).

Schneeweisse, dicke Prismen. Schmelzpunkt 42 bis 43°. Siedepunkt 283° (bei 735 mm Druck). In heissem Wasser, Alkohol, Aether löslich. Die freie Base sowohl wie ihre Salze werden durch Oxydationsmittel (Eisenchlorid, Kaliumbichromat, Chlorwasser) intensiv smaragdgrün gefärbt. Giebt in festem Zustande mit Brom behandelt ein Tribromchinanisol, $CH_3O.C_9H_3Br_3N$ (blassgelbes Pulver, Schmelzpunkt 193 bis 194°) (Skraup[4]). Bei der Einwirkung des Broms auf eine salzsaure Lösung des Thallins entsteht neben dem Tribromchinanisol auch Tribromoxychinolin, $HO.C_9H_3Br_3N$ (Schmelzpunkt 218°) (Srpek[5]).

Wirkt stark antipyretisch, und ist zeitweilig in Form seines leicht löslichen Sulfates medicinisch verwandt worden.

Dasselbe verzögert aber, in grösseren Mengen genommen, bedeutend die Verdauungsthätigkeit, und setzt die respiratorische Capacität herab. Ferner wirkt es auch gährungshindernd, und verhindert gleichfalls die Entwickelung von Fäulnissbacterien (Vulpius[6]), Tschistowitsch[7]), H. Schulz[8]), Brouardel und Leroye[9]).

In grösseren Mengen genommen, wirkt es tödtend. Ein Hund von 21 kg Gewicht starb 10 Stunden nach dem Genuss von 9,5 g Thallintartrat.

Thallin wird langsam resorbirt, und langsam ausgeschieden.

Normaler Harn nimmt auf Zusatz von Thallin eine grüne Färbung an, welche langsam in der Kälte, schnell beim Erhitzen in Roth übergeht (Carrara[10]). Ueber den toxikologischen Nachweis des Thallins siehe Carrara[10]).

$CH_3O.C_9H_9NH.HCl$ Derbe Prismen oder feine, weiche Nadeln.

---

[1]) Vgl. D. R. P. Kl. 22, Nr. 42871 vom 5. März 1887. — [2]) M. 6, 767 ff.; B. (1885) 18, R. 631. D. R. P. Kl. 22, Nr. 30426 vom 18. Juni 1884. — [3]) D. R. P. Kl. 22, Nr. 42871 vom 5. März 1887 (Zusatzpatent zum D. R. P. Nr. 30426. — [4]) M. 6, 772. Nach den Angaben von Srpek (siehe die folgende Anm.) schmilzt das Tribromchinanisol bei 233°. — [5]) M. 10, 708. — [6]) Arch. Pharm. 222, 840 u. B. (1885) 18, R. 72. — [7]) Centralbl. f. d. med. Wissensch. (1885) 929 ff. u. B. (1886) 19, R. 579. — [8]) Centralbl. f. d. med. Wissensch. (1886) 113 ff. u. B. (1886) 19, R. 579. — [9]) C. R. soc. biol. 1885, 104 f. u. B. (1887) 20, R. 335. — [10]) Ann. di chim. e di farmacol. 4. Ser. 4, 81 u. B. (1887) 20, 335.

$(CH_3OC_9H_{10}N)_2HJ$. Entsteht neben Methylthallin und Dimethylthallinjodid bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Thallin in ätherischer Lösung und scheidet sich zuerst krystallinisch ab (Skraup[1]). Prismen, die sich leicht zu charakteristischen, gestreiften Briefcouverts ähnlichen Krystallaggregaten vereinigen. Schmelzpunkt 155 bis 156°. — Zinnchlorürdoppelsalz: Lange, dünne Prismen. — Zinkdoppelsalz: Dünne Blätter. — $(CH_3O.C_9H_{10}N)_2H_2SO_4 + 2H_2O$. Lange, spröde, farblose Nadeln. — Pikrat: Lichtgelbe, seideglänzende Nadeln. Schmelzpunkt 157 bis 162°. — Methylthallin, $CH_3OC_9H_9NCH_3$. Neben basisch jodwasserstoffsaurem Thallin (s. o.) und Dimethylthallinjodid bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Thallin entstehend (Skraup[2]). Nicht erstarrendes, dickes Oel. Siedepunkt 277 bis 278,5°. Bräunt sich leicht an der Luft. Die salzsaure Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelkirschroth gefärbt. — $C_{11}H_{15}ON.H_2SO_4$. Dicke Prismen. — Dimethylthallinjodid, $CH_3OC_9H_9NCH_3CH_3J$. Lange Prismen oder spröde Nadeln. Schmelzpunkt 223 bis 224°. Enthält aus Wasser krystallisirt 1 Mol. H_2O—$(C_{11}H_{15}ONCH_3Cl)_2PtCl_4$. Lebhaft glänzende, orangerothe Blätter. — Aethylthallin, $CH_3OC_9H_9NC_2H_5$. Dickes Oel. Siedepunkt 287°. — $C_{12}H_{17}ON.HCl$. Tafelartige, leicht lösliche Krystalle. — $CH_3O.C_9H_9NC_2H_5.C_2H_5J$. Nadeln. Schmelzpunkt 131 bis 133°. — Acetylthallin, $CH_3O.C_9H_9NCOCH_3$. Kleine, dicke, monokline Prismen. Schmelzpunkt 46 bis 47° (Skraup[3]).

B-4-Oxytetrahydrochinolin, $HOC_9H_{10}N$. Durch Reduction des Anaoxychinolins mit Zinn und Salzsäure erhalten (Riemerschmied[4]).

Sternförmig gruppirte Nadeln (aus Benzol). Schmelzpunkt 116 bis 117°. Fast unzersetzt sublimirbar. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung tief dunkelroth.

$C_9H_9(OH)N.NO$. Gelbe Krystalltäfelchen.

Anaoxy-N-äthyltetrahydrochinolin, $C_9H_9(OH)NC_2H_5$. Aus Oxyhydrochinolin und Jodäthyl (Riemerschmied[5]).

Aus dem salzsauren Salz wird die Base durch Sodalösung frei gemacht.

Strahlige Krystalle. Schmelzpunkt 73°. Wird durch Eisenchlorid dunkelrothbraun gefärbt.

$C_9H_{10}NC_2H_5O.HCl + H_2O$. Weisse, in Wasser schwer lösliche Blättchen oder Tafeln. Wirkt physiologisch ähnlich wie das Kairin.

Tetrahydrocarbostyril: Nur als Aethyläther bekannt.

Tetrahydroäthylcarbostyril, $C_9H_{10}(OC_2H_5)N$. Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Carbostyriläther mit Natriumamalgam (Friedländer und Weinberg[6]).

Oel.

Auch aus dem Ortho- und dem Paratoluchinolin sind durch Ueberführung derselben in Oxymethylchinoline, $C_9H_5N(OH)(CH_3)$ (vermittelst der Sulfosäuren) und Reduction der erhaltenen Oxyverbindungen, Tetrahydrooxymethylchinoline, $C_9H_9N(OH)(CH_3)$, erhalten worden:

---

[1]) M. 6, 774 f. — [2]) Ibid. 776. — [3]) Ibid. 771. — [4]) B. (1883) 16, 723. — [5]) Ibid. 724. — [6]) B. (1882) 15, 1425.

Das B-1-Methyloxytetrahydrochinolin (aus Orthotoluchinolin) schmilzt bei 157°.

Das B-3-Methyloxytetrahydrochinolin (aus Paratoluchinolin) schmilzt bei 167 bis 168°.

Beim Erhitzen mit Halogenalkylen gehen beide Verbindungen in Methyloxytetrahydroalkylchinoline, $(CH_3)(OH)C_9H_8NC_xH_y$, über.

Das B-3-Methyloxytetrahydroäthylchinolin (aus der obigen Verbindung und Bromäthyl) bildet lange Nadeln. Schmelzpunkt 87,5°.

Die letzteren Verbindungen können auch erhalten werden bei der Reduction der Additionsproducte von Oxytoluchinolinen mit Alkylhalogenverbindungen [1].

B-1-Oxytetrahydrochinaldin, $(HO)CH_3C_9H_9N$. Bei der Behandlung von Orthooxychinaldin mit Zinn und Salzsäure erhalten (Doebner und v. Miller [2]).

Flüssigkeit. Siedepunkt 278 bis 282°.

B-1-Methoxytetrahydrochinaldin, $(CH_3O).CH_3.C_9H_9N$. Entsteht beim Erwärmen von o-Methoxylchinaldin mit Zinn und Salzsäure (Doebner und v. Miller [3]).

Farblose, bald dunkelnde Flüssigkeit. Siedepunkt 270°. In den Lösungen ihrer Salze wird durch Eisenchlorid eine fuchsinrothe Färbung hervorgerufen.

$CH_3O.C_{10}H_{12}NHCl$. Sternförmige Krystalle.

B-1-Methoxy-N-methyltetrahydrochinaldin, $(CH_3O)C_{10}H_{11}N(CH_3)$. Beim Erwärmen von Tetrahydro-o-methoxylchinolin mit Jodmethyl auf 100° (Doebner und v. Miller [4]).

Farbloses Oel. Siedepunkt 260 bis 262°. Beim Erwärmen mit Benzotrichlorid und Chlorzink entsteht ein grüner Farbstoff.

$(C_{12}H_{17}NO)_2H_2PtCl_6$. Gelbe, sternförmig gruppirte Nadeln.

B-1-Oxy-3-Methyltetrahydrochinolin, $(OH)CH_3.C_9H_9N$. Erhalten bei der Reduction des B-1-Oxy-3-methylchinolins (O. Fischer und Willmack [5]).

Farblose Nadeln oder Blättchen (aus Benzol).

Nitroso-o-Oxy-p-methylchinolintetrahydrür, $C_{10}H_{11}N(OH).NO$. Gelbe Krystallnadeln.

N-Acetyl-Py-α-γ-dioxytetrahydrochinolin, $C_9H_8(OH)_2NCOCH_3$. Entsteht bei der Reduction des Nitroso-γ-oxycarbostyrils, $C_9H_4ON(OH).(NOH)$ (s. S. 330), mit Zinkstaub und Eisessig (Baeyer und Homolka [6]).

Lange, farblose, atlasglänzende Nadeln. In Alkalien mit violetter, dann blauer Farbe löslich.

---

[1]) D. R. P. Kl. 22, Nr. 29123 vom 8. Juni 1883. — [2]) B. (1884) 17, 1706. — [3]) Ibid. 1707. D. R. P. Kl. 12, Nr. 24317 vom 19. Aug. 1882. — [4]) B. (1884) 17, 1708. — [5]) Ibid. 442. — [6]) B. (1883) 16, 2217.

Halogenderivate der Oxytetrahydrochinolinbasen.

Zu den Halogenderivaten der Oxytetrahydrochinoline gehört das sog. Pentachlorketochinolin, das bei weiterer Einwirkung von Chlor auf das S. 402 aufgeführte Trichlorketochinolin sich bildet:

$$C_5H_3N\left\langle\begin{matrix} CO-CCl_2 \\ | \\ CCl{=}CH \end{matrix}\right. + Cl_2 = C_5H_3N\left\langle\begin{matrix} CO - CCl_2 \\ | \\ CCl_2-CHCl \end{matrix}\right. .$$

Die Verbindung ist nicht sehr beständig, und wird durch saure schwefligsaure Alkalien zu B-1-Oxy-2-3-4-trichlorchinolin reducirt:

$$C_5H_3N\left\langle\begin{matrix} CO - CCl_2 \\ | \\ CCl_2-CHCl \end{matrix}\right. + HOH = C_5H_3N\left\langle\begin{matrix} C(OH){=}CCl \\ | \\ CCl = CCl \end{matrix}\right. + HCl + HOCl$$

(vgl. S. 314 u. 315).

Ferner sind gebromte Derivate des Oxytetrahydrochinolins erhalten worden bei der Einwirkung von Brom auf das B-1-Aethoxytetrahydrochinolin, sowie auf das B-1-Aethoxy-N-äthyltetrahydrochinolin.

Durch den Eintritt des Broms sind die basischen Eigenschaften des Oxytetrahydrochinolins noch nicht wesentlich abgeschwächt.

Pentachlorketochinolin. Entsteht beim Erhitzen von salzsaurem Trichlorketochinolinhydrat mit Braunstein und Salzsäure auf 140 bis 150° (Hebebrand[1]).

Die Verbindung, welche anscheinend durch Wasser leicht in Trichloroxychinolin umgewandelt wird, wurde nur in Form ihres Platinchloriddoppelsalzes erhalten, bisher aber nicht weiter untersucht.

$(C_9H_4OCl_5N . HCl)_2PtCl_4$. Strohgelber Niederschlag. Nicht sehr beständig.

B-1-Aethoxymonobromtetrahydrochinolin, $C_2H_5O . C_9H_9BrNH$. Bei der Einwirkung von Brom auf das B-1-Aethoxytetrahydrochinolin entstehend (O. Fischer und Renouf[2]).

Trikline, glänzende Krystalle. Schmelzpunkt 44,5°. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 150° sehr heftig. Bildet gut krystallisirende Salze.

Nitrosamin: Gelblichweisse Blättchen. Schmelzpunkt 86°.

B-1-Aethoxy-N-äthylmonobromtetrahydrochinolin, $C_2H_5O . C_9H_8BrN . C_2H_5$. Entsteht bei der Einwirkung von Brom auf das B-1-Aethoxy-N-äthyltetrahydrochinolin; sowie ferner aus dem B-1-

---

[1]) B. (1888) 21, 2988. — [2]) B. (1884) 17, 760.

Aethoxymonobromtetrahydrochinolin beim Erhitzen mit Bromäthyl auf 120 bis 130° (O. Fischer und Renouf[1]).

Monokline Prismen. Schmelzpunkt 35°.

Carbonsäuren der Tetrahydrochinolinbasen.

Die Tetrahydrochinolincarbonsäuren entstehen durch Reduction der Chinolincarbonsäuren mittelst Zinn und Salzsäure.

Hervorzuheben ist, dass die gleiche Tetrahydrochinolinanacarbonsäure sowohl aus der Anachinolinbenzcarbonsäure, wie aus der Pseudoanachinolinbenzcarbonsäure gewonnen wird. Die besonderen Umstände, welche die eigenthümliche Isomerie dieser beiden Verbindungen bedingen, müssen daher bei der Anlagerung des Wasserstoffs schwinden (vgl. S. 246).

Die Tetrahydrochinolincarbonsäuren zeigen wiederum die Eigenschaften von Säuren und von Basen: sie bilden mit Metallen wie mit Säuren gut charakterisirte Salze. Als secundäre Basen können sie ferner Nitrosoverbindungen, durch Alkylirung tertiäre Basen und endlich quaternäre Ammoniumjodide bilden.

Die aus der Tetrahydrocinchoninsäure durch Alkylirung entstehende N-Methyltetrahydrocinchoninsäure, $COOH.C_9H_9NCH_3$, ist befähigt, in ein Anhydrid, $(C_9H_9NCH_3CO)_2O$, überzugehen, das beim Erhitzen mit Salzsäure unter gleichzeitiger Abspaltung von Chlormethyl in salzsaure Tetrahydrocinchoninsäure, $COOH.C_9H_9NHHCl$, zurückverwandelt wird.

Beim Erhitzen mit Aetzkali erleidet das N-Methyltetrahydrocinchoninsäureanhydrid eine eigenthümliche Umwandlung, indem die Methylgruppe von dem Stickstoffatom gelöst wird, und in den Chinolinkern eintritt. Es entsteht so eine Homotetrahydrocinchoninsäure, $CH_3C_9H_8(COOH)NH$.

Gegen Oxydationsmittel erweisen sich die Tetrahydrochinolincarbonsäuren verhältnissmässig beständig; doch werden beim Erhitzen der Tetrahydrocinchoninsäure mit Schwefelsäure, unter gleichzeitiger Oxydation des Pyridinkernes, Di- und Trisulfocinchoninsäure gebildet (vgl. das Verhalten des Tetrahydrochinolins, S. 419).

Tetrahydrochinolinanacarbonsäure, $C_9H_{10}N.COOH$. Entsteht beim andauernden Behandeln der Chinolinanacarbonsäure, sowie der Pseudoanachinolinbenzcarbonsäure (s. S. 365) mit überschüssigem Zinn und Salzsäure bei 100° [O. Fischer und Körner[2]), Lellmann und Alt[3])].

---

[1]) B. (1884) 17, 762. — [2]) Ibid. 765. — [3]) A. 237, 307 u. B. (1887) 20, R. 170.

Lange, farblose Nadeln oder Blättchen. Schmelzpunkt 146 bis 147°. Bildet mit Jodmethyl die Kaïrolinanacarbonsäure.

$C_{10}H_{11}O_2N \cdot HCl + H_2O$. Krystallinisch.

Nitrosotetrahydrochinolinanacarbonsäure. Beim Versetzen der sauren Lösung der Tetrahydrochinolinanacarbonsäure mit Natriumnitrit entstehend (O. Fischer und Körner[1]).

Schöne, schwach gelbe Prismen. Schmelzpunkt 186°.

N-Methyltetrahydrochinolinanacarbonsäure oder Kaïrolinanacarbonsäure, $C_9H_9(CH_3)NCOOH$. Entsteht bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Tetrahydrochinolinanacarbonsäure (O. Fischer und Körner[2]).

Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpunkt 146°.

Kaïrolinanacarbonsäure-jodmethylat, $C_{11}H_{13}NO_2 . CH_3J$. Farblose, glänzende, prismatische Krystalle.

Py-γ-Tetrahydrochinolincarbonsäure (Tetrahydrocinchoninsäure), $C_9H_{10}N . COOH$. Entsteht bei der Reduction von Cinchoninsäure (Weidel[3]). Bildet sich auch beim Erhitzen des N-Methyltetrahydrocinchoninsäureanhydrides mit Salzsäure (Weidel und Hazura[4]).

Sehr beständig gegen Oxydationsmittel. Durch Behandeln der Tetrahydrocinchoninsäure mit Schwefelsäure auf 180° entstehen Gemische von Sulfosäuren der Cinchoninsäure, nämlich Disulfocinchoninsäure, $C_{10}H_5NO_2(SO_3H)_2$, und Trisulfocinchoninsäure, $C_{10}H_4NO_2(SO_3H)_3$.

Bei der Destillation der Tetrahydrocinchoninsäure über Zinkstaub im Wasserstoffstrome entsteht Lepidin, $C_{10}H_9N$.

$C_{10}H_{11}NO_2 . HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$. Grosse, monokline Krystalle. Eisenchlorid erzeugt in der wässerigen Salzlösung eine anfänglich braungrüne Färbung. — $(C_{10}H_{11}NO_2 . HCl)_2PtCl_4$. Kleine, dunkelgelbe Krystallblättchen.

Nitrosotetrahydrocinchoninsäure, $(COOH)C_9H_9N . NO$. Entsteht bei der Einwirkung von salpetrigsaurem Silber auf die heisse, verdünnte, salzsaure Lösung der Tetrahydrocinchoninsäure (Weidel[5]).

Glänzende, gelblichweisse, prismenförmige Nadeln. Schmelzpunkt 137°.

Acetyltetrahydrocinchoninsäure, $COOH . C_9H_9NCOCH_3$. Aus Acetylchlorid und Tetrahydrocinchoninsäure (Weidel[6]).

Grosse, stark glänzende, farblose Krystalle. Schmelzpunkt 164,5°. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht verändert. Verbindet sich nicht mehr mit Säuren.

$Ca(C_{12}H_{12}NO_3)_2 + 2H_2O$. Weisses, glanzloses Pulver.

Methyltetrahydrocinchoninsäure, $C_{10}H_{10}(CH_3)NO_2 + 2H_2O$. Das Hydrojodid entsteht beim Erhitzen von salzsaurer Tetrahydrocinchoninsäure mit Methylalkohol und 3 Thln. Jodmethyl (Weidel[7]).

---

[1]) B. (1884) 17, 765. — [2]) Ibid. 766. — [3]) M. 2, 29; M. 3, 61. — [4]) M. 5, 645. — [5]) M. 3, 73. — [6]) Ibid. 62. — [7]) Ibid. 66.

Grosse, farblose, prismatische Krystalle. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Schmelzpunkt 169 bis 170°. Sehr schwache Säure.

$C_{11}H_{13}NO_2.HCl + H_2O$. Grosse monokline Krystalle. — $(C_{11}H_{13}NO_2.HCl)_2PtCl_4$. Stark glänzende, gelbrothe Krystalle. — $C_{11}H_{13}NO_2.HJ + H_2O$. Farblose, stark glänzende, monokline Krystalle.

N-Methyltetrahydrocinchoninsäureanhydrid, $(CH_3.C_9H_9NCO)_2O$. Entsteht beim längeren Erhitzen der N-Methyltetrahydrocinchoninsäure auf 100°, oder besser beim Erhitzen dieser Säure in einer Retorte auf 190° [Weidel[1]), Weidel und Hazura[2])]. Das mit den Wasserdämpfen überdestillirte Oel wird durch Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 100° getrocknet (Chlorcalcium und Aetzkali bewirken Zersetzung).

Nahezu farbloses Oel. Siedepunkt 297 bis 299° (bei 744,3 mm Druck). Färbt sich langsam dunkel bei längerem Stehen; wird an feuchter Luft blau. Wird durch Salpetersäure intensiv blutroth gefärbt.

Wird beim Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure unter Abspaltung von Chlormethyl in salzsaure Tetrahydrocinchoninsäure, $C_9H_{10}N.COOH.HCl$, übergeführt. Wandelt sich beim Erhitzen mit Aetzkali auf 150° in Homohydrocinchoninsäure, $CH_3C_9H_9N.COOH$ (s. d.), um (Weidel und Hazura[3]).

Homotetrahydrocinchoninsäure, $CH_3.C_9H_9NCOOH$. Entsteht beim Erhitzen des N-Methyltetrahydrocinchoninsäureanhydrides, $(CH_3C_9H_9NCO)_2O$, mit Aetzkali auf 150° (Weidel und Hazura[4]).

Farblose, perlmutterglänzende Krystallschuppen. Schmelzpunkt 125°. In Wasser unlöslich. Färbt sich besonders leicht in feuchtem Zustande an der Luft lichtblauroth und zerfällt dann. Wird durch Salpetersäure blutroth gefärbt. Nur schwach sauer. Die Salze mit Metallen sind wenig beständig. Beständiger sind die Verbindungen mit starken Säuren. Giebt beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure eine (nicht weiter untersuchte) Lepidinsulfosäure, $C_{10}H_8NSO_3H$.

$C_{11}H_{13}O_2N.HCl + H_2O$. Grosse, farblose, glasglänzende Krystalle. — $CH_3.C_9H_9(COOH)N.CH_3J + H_2O$. Grosse, schwach gelbliche, stark glänzende Krystalle. Giebt beim Behandeln mit Silberoxyd eine Methylhomohydrocinchoninsäure, $CH_3.C_9H_8.(COOH)NCH_3 + H_2O$. Leicht lösliche, glänzende, prismatische Krystalle. Aus der Entstehung dieser Verbindungen folgt, dass bei der Bildung der Homohydrocinchoninsäure die am Stickstoffatom befindliche Methylgruppe in den Chinolinkern, und zwar wahrscheinlich in den reducirten Pyridinkern eingetreten sein muss.

[1]) M. 2, 67. — [2]) M. 5, 643 f. — [3]) Ibid. 646. — [4]) Ibid.

Oxycarbonsäuren der Tetrahydrochinolinbasen.

Diese Verbindungen sind durch Reduction von Oxychinolincarbonsäuren mit Zinn und Salzsäure erhalten worden. Indessen sind nicht alle Oxychinolincarbonsäuren in gleicher Weise zu Tetrahydroverbindungen reducirbar. So spaltet z. B. die B-3-Oxychinolincarbonsäure, $HO.C_9H_5N.COOH$, beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure, Kohlensäure ab, und bildet B-3-Oxychinolin, $HO.C_9H_6N$ (Lippmann und Fleissner[1]).

Bemerkenswerth ist die leichte Oxydirbarkeit der einen Tetrahydrochinolincarbonsäure, die schon in der Kälte Silbernitrat reducirt.

Tetrahydro-B-1-oxychinolinbenzcarbonsäure, $HO.C_9H_9(COOH)N$. Durch Reduction der B-1-Oxychinolinbenzcarbonsäure, $HO.C_9H_5(COOH)N$ (aus Orthooxychinolinkalium und Tetrachlorkohlenstoff) (s. S. 374), mit Zinn und Salzsäure erhalten (Lippmann und Fleissner[2]).

Glänzende, hellbraune, würfelförmige Krystalle. Schmelzpunkt 265° (unter Zersetzung). Reducirt schon in der Kälte Silbernitrat. Schwach sauer und basisch.

$C_{10}H_{11}O_3N.HCl + H_2O$. Feine Nadeln. — $(C_{10}H_{11}O_3N)_2.H_2SO_4 + 3H_2O$. Schwer lösliche, kugelige Masse. — $C_{10}H_{11}O_3N.C_2H_4O_2$. Feiner, weisser Niederschlag. — $HO.C_9H_8(COOH)N.C_2H_5$. Lichtgelbe, prismatische Krystalle. Schmelzpunkt 220°. — $C_{10}H_{10}O_3N.NO$. Weisser, krystallinischer Niederschlag. Schmelzpunkt 195°. Giebt die Liebermann'sche Nitrosoreaction.

Tetrahydro-B-1-oxychinolinbenzcarbonsäure, $HO.C_9H_9(COOH)N$. Eine zweite Säure von dieser Zusammensetzung entsteht bei der Reduction der aus B-1-Oxychinolin und Kohlensäure erhaltenen B-1-Oxychinolinbenzcarbonsäure, $HO.C_9H_5(COOH)N$, mit Zinn und Salzsäure (Schmitt und Engelmann[3]). Kleine, farblose Prismen. Schwer löslich in Wasser.

$C_{10}H_{11}O_3N.HCl$. Kurze, dicke Prismen. — $HO.C_9H_8(COOH)NCH_3 + 2H_2O$. Farblose Prismen. Schmelzpunkt 211°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Azoverbindungen des Tetrahydrochinolins.

Das Tetrahydrochinolin vereinigt sich sowohl mit Diazobenzolchlorid, wie auch mit Diazobenzolsulfosäure, unter Bildung von Azofarbstoffen, z. B.:

$$C_6H_4<^{SO_3}_{N_2}> + C_9H_{11}N = SO_3H.C_6H_4N_2.C_9H_{10}N.$$

---

[1]) M. 8, 325. — [2]) Ibid. 316 ff. — [3]) B. (1887) 20, 1219 f.

Ebenso bildet auch das Kaïrolin leicht mit Diazoverbindungen Farbstoffe.

Von diesen Azoverbindungen ist bisher nur das aus Diazobenzolsulfosäure und Tetrahydrochinolin erhaltene Sulfophenylazotetrahydrochinolin näher untersucht worden. Da diese Verbindung durch Reduction in das B-3-Amidotetrahydrochinolin übergeführt wird, so ergiebt sich, dass die Diazobenzolsulfosäure in die B-3-Stellung des Benzolkernes eingegriffen hat.

B-3-Sulfophenylazotetrahydrochinolin, $SO_3H . C_6H_4N_2 . C_9H_{10}N$. Bildet sich bei der Einwirkung von Diazobenzolsulfosäure auf salzsaures Tetrahydrochinolin (Bamberger[1]). Der entstandene, in dunkelbordeauxrothen, voluminösen Flocken ausgeschiedene Farbstoff wird zur Reinigung in Natronlauge gelöst, mit Kochsalzlösung das Natriumsalz als feurigrother, krystallinisch glänzender Niederschlag gefällt, und dieses durch Mineralsäuren zerlegt. Aus Wasser krystallisirt die freie Säure in dunkelstahlblauen, metallisch glänzenden Nadeln, die in Wasser mit himbeerrother Farbe löslich sind.

Wird durch Zinnsalz in salzsaurer Lösung zu B-3-Amidotetrahydrochinolin (s. S. 422) reducirt.

Hexahydroderivate des Chinolins.

Während das Chinolin und seine Abkömmlinge im Allgemeinen durch reducirende Mittel — auch durch metallisches Natrium und siedenden Amylalkohol — nicht weiter als bis zum Tetrahydrochinolin reducirt werden, und dieses der weiteren Einwirkung reducirender Reagentien sehr energisch widersteht, gelingt es, das Tetrahydrochinolin durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor in ein Hexahydrochinolin, $C_9H_{13}N$, und ein Dekahydrochinolin, $C_9H_{17}N$, überzuführen. (Neben diesen beiden Basen entsteht unter den angeführten Bedingungen auch noch ein bisher nicht weiter untersuchter Kohlenwasserstoff, C_9H_{18} [?].)

Das Hexahydrochinolin ist bisher nur wenig untersucht [vergl. Bamberger[2]), Bamberger und Lengfeld[3])].

Hexahydrochinolin, $C_9H_{13}N$. Entsteht bei der Reduction des Tetrahydrochinolins mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor in kleiner Menge neben dem Dekahydrochinolin (s. d.) (Bamberger und Lengfeld[4]). Zur Gewinnung und Trennung der beiden Basen von

[1]) A. 257, 24. — [2]) B. (1889) 22 353; A. 257, 1 ff. — [3]) B. (1890) 23, 1138 — [4]) B. (1890) 23, 1142 u. 1155 ff.

einander wird das alkalisch gemachte Reactionsproduct mit Wasserdampf behandelt, das erhaltene Destillat mit Salzsäure angesäuert, die Lösung zur Entfernung eines nicht basischen Nebenproductes mit Aether durchgeschüttelt, die Lösung eingedampft, von Neuem alkalisch gemacht, und die Basen sodann mit Aether ausgezogen. Nach Abdestilliren des Aethers wird der Rückstand mit Essigsäure enthaltendem Wasser behandelt, wodurch das Dekahydrochinolin gelöst wird, während das Hexahydrochinolin ungelöst zurückbleibt, und durch Ausschütteln mit Aether, Destillation und Umkrystallisiren des salzsauren Salzes gereinigt wird.

Wasserhelle, farblose Flüssigkeit. Siedepunkt 226° (bei 720 mm Druck). Erstarrt auch bei — 10° nicht. Zeigt chinolinähnlichen Geruch; reagirt neutral. Kaliumbichromat und Schwefelsäure, oder Eisenchlorid, zersetzen die Base erst allmälig unter Bräunung. Diazobenzolsulfosäure bildet einen hellrothen Azofarbstoff. Verhält sich in Bezug auf seine physiologische Wirkung ähnlich dem Chinolin (Heinz[1]).

$C_9H_{13}N . HCl$. Seideglänzende, weisse Nadeln. Schmelzpunkt 170°. Sublimirbar.

Dekahydroderivate des Chinolins.

Die Bedingungen, unter denen das Chinolin, bezw. das Tetrahydrochinolin, in ein Dekahydrochinolin, $C_9H_{17}N$, übergeführt werden kann, sind oben bei dem Hexahydrochinolin bereits erwähnt.

Das Dekahydrochinolin zeigt in ausgesprochener Weise die Eigenschaften einer secundären, und zwar aliphatischen Base. Dies giebt sich z. B. darin zu erkennen, dass das Dekahydrochinolin sich nicht mehr wie das Tetrahydrochinolin mit Diazosalzen zu Azofarbstoffen zu verbinden vermag; vielmehr bei der Einwirkung, z. B. von Diazobenzolnitrat, eine sog. gemischte Diazoamidoverbindung:

$$C_6H_5N{=}N . NC_9H_{16}$$

bildet, gerade so wie auch das Piperidin, $C_5H_{10}NH$, sich mit Diazobenzolnitrat zu der Verbindung

$$C_6H_5N{=}N . NC_5H_{10}$$

vereinigt (s. S. 188).

Dekahydrochinolin, $C_9H_{17}N$. Entsteht beim Erhitzen von Tetrahydrochinolin mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1,9) und rothem Phosphor auf 230° (Bamberger und Lengfeld[2]). Daneben bilden sich kleine Mengen von Hexahydrochinolin, $C_9H_{13}N$. Die Trennung beider Basen von einander siehe beim Hexahydrochinolin.

Prachtvolle, glasglänzende Nadeln, oder dünne, wasserhelle Prismen.

---

[1]) B. (1890) 23, 1157. — [2]) A. 257, 32 u. B. (1890) 23, 1142 ff.

Schmelzpunkt 48,2 bis 48,5°. Siedepunkt 204° (bei 714 mm Druck). Sublimirbar; leicht flüchtig. Zeigt äusserst intensiven, betäubend basischen, coniinähnlichen Geruch, hinterher schwach pfefferminzartig. Stark basisch; bildet mit Säuredämpfen dichte, weisse Nebel, und zieht Kohlensäure mit Begierde an. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln, auch in Wasser. Reducirt sowohl ammoniakalisch-alkoholische Silberlösung, als auch alkalische Kaliumpermanganatlösung sehr schnell. Wird weder durch angesäuerte Lösungen von Kaliumbichromat, oder von Eisenchlorid, noch auch durch Diazosalze gefärbt.

Das Dekahydrochinolin ist schon in kleinen Dosen ein Blutgift.

Es verhält sich in Bezug auf seine physiologische Wirkung zu dem Chinolin ähnlich wie das Piperidin zum Pyridin: das Dekahydrochinolin und das Piperidin sind in Bezug auf allgemeine Nervenwirkungen weniger wirksam als die nicht hydrirten Basen [vergl. Heinz, B. (1890) 23, 1154].

Die leicht löslichen Salze krystallisiren sehr gut; die Salze mit Mineralsäuren zeigen intensiv bitteren Geschmack.

$C_9H_{17}N.HCl$. Wasserhelle, glänzende, kleine, rhombische Tafeln. Schmelzpunkt 275,5 bis 276° (von 255° ab sich bräunend). Giebt mit Quecksilberjodid-Kaliumjodid scharlachrothe, schnell schwarz und jodähnlich werdende Prismen. — $C_9H_{17}NHCl.AuCl_3$. Goldgelbe, kleine Nadeln. Schmelzpunkt 96°. — $(C_9H_{17}NHCl)_2.PtCl_4$. Prachtvoll glänzende, orangerothe, dicke Prismen. Schmelzpunkt 207 bis 207,5°. — $C_9H_{17}N.HJ$. Lange, seideglänzende Nadeln. Schmelzpunkt 253°.

Dekahydrochinolinnitrosamin, $C_9H_{16}N.NO$. Durch Erhitzen von salzsaurem Dekahydrochinolin mit Natriumnitrit und verdünnter Schwefelsäure im geschlossenen Rohre erhalten (Bamberger und Lengfeld[1]).

Gelbe, zähe Flüssigkeit, von süsslichem, betäubendem, schwach pfefferminzähnlichem Geruch. Schwach basisch. Färbt sich beim Vermischen mit Benzol und Schwefelsäure und Hinzufügen von Alkalien grasgrün. Wird schon bei 0° in ätherischer Lösung durch Salzsäuregas wieder in salzsaures Dekahydrochinolin zurückverwandelt.

Acetyldekahydrochinolin, $C_9H_{16}N.COCH_3$. Farbloses, zähflüssiges Oel (Bamberger und Lengfeld[2]).

Benzoyldekahydrochinolin, $C_9H_{16}NCOC_6H_5$. Zähflüssiges Oel, allmälig zu glänzenden, weissen Nadeln erstarrend. Schmelzpunkt 44° (Bamberger und Lengfeld[3]).

Dekahydrochinolylphenylharnstoff, $C_9H_{16}N.CONHC_6H_5$. Aus Dekahydrochinolin und Phenylcyanat in ätherischer Lösung erhalten (Bamberger und Lengfeld[4]).

Lebhaft glänzende, silberweisse Nadeln. Schmelzpunkt 148°.

---

[1]) B. (1890) 23, 1150. — [2]) Ibid. 1149. — [3]) Ibid. 1150. — [4]) Ibid. 1149.

Dekahydrochinolylphenylthioharnstoff, $C_9H_{16}N.CS.NHC_6H_5$. Entsteht beim Vermischen der ätherischen Lösungen gleicher Molecüle von Dekahydrochinolin und Phenylsenföl (Bamberger und Lengfeld[1]).

Weisse, atlasglänzende, rhombische Tafeln. Schmelzpunkt 134,5°.

Dekahydrochinolyldithiocarbaminsaures Dekahydrochinolin, $C_9H_{16}NCS.SHNHC_9H_{16}$. Durch Vereinigung von Dekahydrochinolin mit Schwefelkohlenstoff in ätherischer Lösung erhalten (Bamberger und Lengfeld[2]).

Glänzend weisse, wawellitartig verwachsene Nadeln. Schmelzpunkt 120°. Giebt mit Salzen von Schwermetallen Fällungen; wird beim längeren Kochen mit Wasser, unter Rückbildung von Dekahydrochinolin, gespalten. Giebt in alkoholischer Lösung mit Jod behandelt das:

Thiuramsulfür des Dekahydrochinolins, $C_9H_{16}NCS.S_2.CSNC_9H_{16}$ (daneben entsteht jodwasserstoffsaures Dekahydrochinolin) (Bamberger und Lengfeld[3]).

Schwach strohgelbe, nahezu farblose Nadeln. Schmelzpunkt der allmälig (von 56° ab) erweichenden Substanz 80 bis 81°.

Diazobenzoldekahydrochinolin, $C_9H_{16}N.N_2C_6H_5$. Silberweisse, atlasglänzende, rosettenförmig angeordnete Nadeln oder flache, langgestreckte, prachtvoll glänzende Tafeln.

Schmelzpunkt 78,6° (Bamberger und Lengfeld[4]). Giebt beim Erhitzen mit Mineralsäuren Dekahydrochinolin, Phenol und Stickstoff. Färbt schmelzendes Resorcin tiefroth.

Pikrat: Schwer lösliche, glänzende, gelbe Nadeln.

Die Constitution des Chinolins und der Hydrochinoline.

An früherer Stelle (vergl. S. 26 bis 29; S. 33 und S. 235 bis 242, sowie S. 246) ist ausgeführt worden, dass die Zusammensetzung des Chinolins durch eine der beiden folgenden Constitutionsformeln ihren Ausdruck finden könne:

CH CH
HC C CH
HC C CH
CH N
I

oder:

CH CH
HC C CH
HC C CH
CH N
II

Beide Formeln unterscheiden sich von einander nur durch die verschiedene Art der Bindung der Kohlenstoffatome und des Stickstoffatoms

[1]) B. (1890) 23, 1149. — [2]) Ibid. 1151. — [3]) Ibid. 1152. — [4]) Ibid. 1153.

in dem „Pyridinkern". Es ist a. a. O. auch bereits erwähnt worden, dass eine endgültige Entscheidung zwischen Formel I und II zur Zeit noch nicht möglich sei. Jedenfalls aber würde das Chinolin in seiner Zusammensetzung dem Naphtalin entsprechen, und zwar die Formel I der Erlenmeyer-Gräbe'schen [1]) Naphtalinformel (Formel III, s. u.), die Formel II aber der von Wreden [2]) für das Naphtalin zuerst aufgestellten Formel (IV):

CH CH
HC C CH
HC C CH
CH CH

III

CH CH
HC C CH
HC C CH
CH CH

IV

Nun haben Armstrong [3]) und A. v. Baeyer [4]) vor einiger Zeit an Stelle der bisher discutirten Benzolformeln eine „centrische Formel des Benzols" aufgestellt, die A. v. Baeyer in einer längeren Untersuchung über die Reductionsproducte der Terephtalsäure begründet, und die zum Ausdruck bringen soll, dass die vierte Valenz der sechs Kohlenstoffatome überhaupt nicht in dem gewöhnlichen Sinne gesättigt zu denken sei:

CH
HC CH
HC CH
CH

Diese Anschauungen hat in jüngster Zeit Bamberger [5]) im Verlaufe einer längeren Untersuchungsreihe über das Verhalten verschiedener aromatischer Verbindungen gegen nascirenden Wasserstoff zunächst auf das Naphtalin übertragen, und nachdem schon früher von Willgerodt [6]) eine ähnliche Naphtalinformel (Formel V) aufgestellt war, die folgende centrische Naphtalinformel (VI) entwickelt:



V VI

Diese Formel stützt sich wesentlich auf die Thatsache, dass die Naphtalinderivate eine Reihe von Eigenschaften zeigen, die sich bei den

[1]) A. 137, 346 Anm. u. ibid. 149, 20. — [2]) B. (1876) 9, 590. — [3]) J. chem. Soc. (1887) 51, 264. — [4]) A. 245, 103 ff. — [5]) A. 257, 1 ff. u. B. (1890) 23, 1124. — [6]) Chem. Ztg. (1883) 7, 953 und (1890) 14, 457.

Benzolderivaten nicht finden, und umgekehrt. Diese Eigenthümlichkeiten verlieren die Naphtalinverbindungen aber bei der Reduction, indem sie dann die für die Benzolderivate charakteristischen Eigenschaften annehmen.

Bamberger stellt deswegen die folgenden Sätze auf:

I. „Im Naphtalin und denjenigen seiner Derivate, in welchen jedes der acht Kohlenstoffatome mit nur einwerthigen Radicalen verbunden ist, existiren zwei Kohlenstoffsysteme, von welchen das eine kein Benzolring ist, zu einem solchen aber dadurch wird, dass das andere System vier Atome Wasserstoff aufnimmt."

II. „Wenn in den zwei Kohlenstoffsystemen des Naphtalins und seiner Derivate das eine vier Atome Wasserstoff aufnimmt, so übernimmt es damit die Functionen einer offenen (aliphatischen) Kette."

III. „Die Wirkung der vierfachen (asymmetrischen) Hydrirung in der Naphtalingruppe besteht darin, dass das Reactionsproduct sich wie ein Benzolabkömmling mit aliphatischen Seitenketten verhält. Der hydrirte Theil wird zum Träger der aliphatischen, der nicht hydrirte zum Träger der Benzolfunctionen."

Diese Anschauungen hat Bamberger dann auch auf das Chinolin und seine Reductionsproducte übertragen, indem er zum Theil durch Hinweis auf schon anderweitig bekannte, aber bisher nicht richtig gedeutete Reactionen, zum Theil durch eigene weitere experimentelle Untersuchungen feststellte, dass das Chinolin bei dem Uebergange in das Tetrahydrochinolin die Eigenschaften eines am Stickstoffatom alkylirten Anilins annimmt. Die Thatsachen, aus welchen Bamberger diesen Schluss ableitet, sind kurz folgende:

1) An früherer Stelle ist auf das eigenthümliche Verhalten der von dem Chinolin sich ableitenden quaternären Ammoniumhydroxyde hingewiesen (s. S. 242 f.). Diese Verbindungen unterscheiden sich von den quaternären Ammoniumhydroxyden der aromatischen Basen dadurch, dass sie durch Alkalien, theilweise schon durch Ammoniak, aus ihren Salzen abgeschieden werden können, und dass sie in Aether löslich sind.

Die von dem Tetrahydrochinolin sich ableitenden quaternären Ammoniumhydroxyde zeigen aber ein normales Verhalten: sie sind in Aether unlöslich, und werden aus ihren Salzen nicht durch Alkalien abgeschieden (s. S. 408). Ferner zerfällt das N-Methyltetrahydrochinolinmethylhydroxyd, $C_9H_{10}NCH_3 . CH_3OH$, beim Erhitzen in N-Methyltetrahydrochinolin und Methylalkohol, verhält sich also gerade so, wie die normalen, quaternären Ammoniumhydroxyde (s. S. 412).

2) Das Nitrosamin des Tetrahydrochinolins, $C_9H_{10}N . NO$, lagert sich bei der Einwirkung alkoholischer Salzsäure in das B-3-Nitrosotetrahydrochinolin, $NO . C_9H_9NH$, um, gerade so, wie in den Nitrosaminen der alkylirten Aniline unter den gleichen Bedingungen eine Umlagerung

der Nitrosogruppe, und ein Eintritt derselben in die **Parastellung zu** dem Stickstoffatom der alkylirten Amidogruppe erfolgt (vergl. S. 419 f.).

Ferner bildet das N-Methyltetrahydrochinolin, oder Kaïrolin, $C_9H_{10}NCH_3$, bei der Einwirkung von salpetriger Säure ein B-3-Nitroso-N-methyltetrahydrochinolin, $NO.C_9H_9NCH_3$, das eine grosse Aehnlichkeit mit dem Nitrosodimethylanilin, $NO.C_6H_4N(CH_3)_2$, zeigt (s. S. 421).

Beim Chinolin beobachtet man ein derartiges Verhalten aber nicht.

3) Bei der Einwirkung von Diazoverbindungen auf Tetrahydrochinolin, sowie auch auf Kaïrolin entstehen nach den Untersuchungen von Bamberger (vergl. S. 437 f.) Azofarbstoffe; das Tetrahydrochinolin verhält sich also auch in dieser Hinsicht wie ein alkylirtes Anilin.

4) Während Chinolin sich weder mit Benzaldehyd noch auch mit Benzotrichlorid zu vereinigen vermag, giebt das Tetrahydrochinolin mit Benzaldehyd einen Leukofarbstoff, der durch Oxydationsmittel, wie das Leukomalachitgrün, in einen grünen Farbstoff übergeführt wird (s. S. 412). Ebenso giebt Benzotrichlorid mit Kaïrolin einen dem Malachitgrün sehr ähnlichen Farbstoff (Feer und W. Königs[1]).

5) Das B-1-Oxy-N-methyltetrahydrochinolinjodmethylat giebt bei der Destillation mit Aetzkali, unter molecularer Umlagerung, B-1-Methoxy-N-methyltetrahydrochinolin:

$$\underset{OH\ \ NCH_3.CH_3J}{[\text{Ringformel}]} + KOH = \underset{OCH_3\ \ NCH_3}{[\text{Ringformel}]} + KJ + H_2O$$

(s. S. 427 und 428).

Diese Reaction entspricht vollständig der von Griess[2]) beobachteten Thatsache, dass das aus dem Jodmethylat des Dimethylorthoamidophenols bei der Einwirkung von Alkalien erhaltene quaternäre Ammoniumhydroxyd bei der trockenen Destillation in Orthodimethylamidoanisol übergeführt wird:

$$\underset{OH}{[\text{Ring}]}N(CH_3)_2.CH_3J + KOH = \underset{OCH_3}{[\text{Ring}]}N(CH_3)_2 + KJ + H_2O.$$

6) Nach den Versuchen von Bamberger[3]) giebt sowohl B-2- wie B-4-Oxychinolin beim Zusammenschmelzen mit Phtalsäureanhydrid und Chlorzink keine Spur eines Farbstoffes; das B-2- und B-4-Oxytetrahydrochinolin bildet aber, das letztere auch leicht schon beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid allein, eine tief rothe Schmelze, aus welcher schwach angesäuertes, siedendes Wasser einen intensiv rosarothen, gelbgrün fluorescirenden Farbstoff auszieht.

---

[1]) B. (1885) 18, 2389. — [2]) B. (1880) 13, 248. — [3]) A. 257, 28 f.

Es theilen diese beiden Oxytetrahydrochinoline also mit den Metaamidophenolen die Eigenschaft, Rhodamine bilden zu können.

7) Das B-3-Amidotetrahydrochinolin verhält sich nach den Untersuchungen von Bamberger[1]) wie ein echtes Phenylendiamin. Es giebt, mit salzsaurem Anilin zusammen oxydirt, die Indamin- und Safraninreaction; beim Behandeln mit m-Phenylendiamin und Kaliumpyrochromat die Färbungen des Toluylenblaus und Toluylenroths; mit Phenolen und Kaliumpyrochromat die Reaction der Indoaniline; und mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid einen dem Methylenblau entsprechenden Farbstoff. Alle diese Reactionen werden bei dem B-3-Amidochinolin aber nicht beobachtet.

Diese Aehnlichkeiten in dem Verhalten des Tetrahydrochinolins und seiner Derivate einerseits, mit dem Verhalten der in der Amidogruppe alkylirten Aniline andererseits geben sich aber ferner auch noch in den folgenden Punkten zu erkennen.

8) Wie das Nitrosotetrahydrochinolin, $C_9H_{10}N.NO$, so lagert sich auch das B-1-Methylnitrosotetrahydrochinolin, $CH_3.C_9H_9N.NO$, bei der Einwirkung von alkoholischer Salzsäure in eine isomere, die Nitrosogruppe in dem Benzolkerne enthaltende Nitrosoverbindung um (s. S. 413 und 421).

9) Auch die leichte Nitrirbarkeit des Tetrahydrochinolins und seiner Derivate ist hervorzuheben. Denn während das Chinolin nur schwierig von rauchender Salpetersäure angegriffen wird (s. S. 292 f.), wird das Tetrahydrochinolin, sowie auch das Kaïrolin oder N-Methyltetrahydrochinolin leicht in Nitroderivate übergeführt (s. S. 421 f.).

10) Bemerkenswerth ist ferner auch das Verhalten des Tetrahydrochinolins gegen concentrirte Schwefelsäure. Wie bereits S. 419 erwähnt wurde, wird beim Erhitzen des Tetrahydrochinolins mit concentrirter Schwefelsäure auf 300° keine Tetrahydrochinolinsulfosäure gebildet, sondern es entstehen unter gleichzeitiger Oxydation des reducirten Kernes neben einander Chinolin und Chinolindisulfosäure. Diese gleichzeitige Oxydation ist durch die besondere Natur der ringförmig geschlossenen Seitenkette bedingt. Die grosse Beständigkeit gegen Schwefelsäure überhaupt aber theilt das Tetrahydrochinolin, als alkylsubstituirtes Anilin, mit anderen alkylirten Anilinen. Denn nach den Untersuchungen von Smyth[2]) geht die Sulfurirung der in der Amidogruppe alkylirten Aniline um so langsamer und um so schwieriger und unvollkommener vor sich, je mehr Wasserstoffatome ersetzt werden, und je kohlenstoffreicher die ersetzenden Gruppen sind.

11) Endlich wird durch diese Auffassung des Tetrahydrochinolins als eines substituirten Anilins die Aehnlichkeit in der physiologischen Wirkungsweise der Tetrahydrochinolinbasen: des N-Methyltetrahydrochinolins oder Kaïrolins, $C_9H_{10}NCH_3$, des B-1-Oxy-N-methyltetrahydro-

[1]) A. 257, 28. — [2]) B. (1874) 7, 1237.

chinolins oder Kaïrins, $HO.C_9H_9NCH_3$, des B-3-Methoxytetrahydrochinolins oder Thallins, $CH_3O.C_9H_9NH$, einerseits und des Acetanilides, $C_6H_5NHCOCH_3$, des Phenacetins, $CH_3O.C_6H_4NHCOCH_3$, andererseits, die auf S. 425 noch als jeden inneren Zusammenhanges entbehrend aufgeführt wurde, verständlich. Es scheint eben die Eigenschaft der alkyl- oder säuresubstituirten Aniline zu sein, antipyretisch zu wirken.

Es ergiebt sich aus den angeführten Thatsachen, dass das Tetrahydrochinolin sich wie ein am Stickstoffatom alkylirtes Anilin verhält; dass das B-1-Oxytetrahydrochinolin dem Orthodimethylamidophenol, das B-2- und B-4-Oxytetrahydrochinolin dem Metaamidophenol, das B-3-Amidotetrahydrochinolin aber dem Paraphenylendiamin in seinem Verhalten entspricht, während zwischen den entsprechenden nicht hydrirten Muttersubstanzen und den alkylirten Anilinen, bezw. deren Substitutionsderivaten, ähnliche Analogien nicht bestehen.

In dem Chinolin tritt also bei der Reduction eine vollständige Aenderung in den Eigenschaften ein. Der Pyridinkern, an welchen die Wasserstoffatome sich anlagern, wird zur „Seitenkette", der benachbarte Kern zum Benzolring, und es entsteht so das Tetrahydrochinolin, das demnach als ein alkylirtes Anilin z. B. dem Orthoäthylmonomethylanilin zu vergleichen wäre:

CH, CH, CH, N — Chinolin $+ 2H_2 =$ CH_2, CH_2, CH_2, NH — Tetrahydrochinolin

CH_2, CH_2, CH_2, NH — Tetrahydrochinolin; CH_2, CH_3, CH_3, NH — Orthoäthylmonomethylanilin

Diesen Thatsachen muss die Formel des Chinolins Rechnung tragen. So wenig aber, wie die bisherigen Naphtalinformeln das Verhalten der Reductionsproducte des Naphtalins und seiner Derivate befriedigend zu erklären vermögen, so wenig sind nach **Bamberger** die beiden bisher discutirten Chinolinformeln für die Erklärung der eigenthümlichen Unterschiede in dem Verhalten des Chinolins und seiner Derivate einerseits, und ihrer Reductionsproducte andererseits ausreichend.

Es ist vielmehr anzunehmen, da sich das Chinolin durchaus nicht wie eine aromatische Base verhält, dass in dem Chinolin kein Benzolring, aber auch kein Pyridinring bereits vorhanden ist. Vielmehr ist das Chinolin, wie das Naphtalin, als ein „dihexacentrisches Gebilde" anzusehen:

CH CH
HC C CH
HC C CH
CH N

Chinolin

CH CH
HC C CH
HC C CH
CH CH

Naphtalin

Die centrischen oder „potentiellen“ Valenzen sind als richtende Kräfte, etwa wie magnetische Anziehungen, zu denken. Sobald eine Gleichgewichtsstörung, z. B. bei der Anlagerung von Wasserstoff, eintritt, erfolgt eine bestimmte, paarweise Anordnung dieser anziehenden Kräfte. Andererseits muss wiederum angenommen werden, dass bei der Synthese des Chinolins (wie auch des Naphtalins) aus Benzolderivaten der ringförmige Zusammenhang der letzteren gelöst wird.

Durch diese Annahmen erklärt es sich auch, dass das Tetrahydrochinolin nur schwierig weiter reducirt werden kann. Denn der durch die Reduction entstandene Seitenring ist einer weiteren Reduction nicht mehr fähig; der hier entstandene Benzolring aber kann nur unter den gleichen Bedingungen weiter reducirt werden, unter denen überhaupt eine Reduction der Benzolderivate erfolgt: bei der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor.

Entsprechend dieser Auffassung des Tetrahydrochinolins als eines (zweifach) substituirten Anilins, in welchem die Substituenten, die — wesentlich nur bei der Oxydation in Betracht kommende — Eigenschaft besitzen, ringförmig in einander zu greifen, stand zu erwarten, dass bei weiter getriebener, energischer Reduction entweder zunächst ein Octohydro- oder ein Dekahydrochinolin entstehen werde, und dass das letztere die Eigenschaften einer secundären gesättigten Base der Fettreihe, etwa des Piperidins, zeigen werde. Wie oben bereits ausgeführt wurde, ist diese Erwartung in der That auch durch den Versuch bestätigt worden. Das als Endproduct der Reduction des Chinolins entstehende Dekahydrochinolin entspricht sowohl in seinem chemischen Verhalten, wie auch in seiner physiologischen Wirkungsweise völlig dem Piperidin (vgl. S. 440).

Mehrkernige Verbindungen der Chinolinreihe.

1. Dichinolyle.

Wie an einer früheren Stelle (S. 215) ausgeführt worden ist, leitet sich von dem Pyridin eine grosse Anzahl von Verbindungen dadurch ab, dass entweder zwei Pyridinkerne sich durch einfache Bindung mit

einander vereinigen, oder dass ein Pyridinkern und ein oder mehrere Benzolkerne sich unter einfacher oder mehrfacher Verkettung der Kohlenstoffatome verbinden. Es wurden so die Dipyridyle, $C_5H_4N.C_5H_4N$, und ihre Derivate, die Phenylpyridine, $C_5H_4N.C_6H_5$, und endlich die Verbindungen der Chinolinreihe im weiteren Sinne erhalten.

In gleicher Weise leiten sich auch von dem Chinolin zahlreiche mehrkernige Verbindungen ab. Die durch Vereinigung zweier Chinolinreste — unter gleichzeitigem Austritt von zwei Wasserstoffatomen — entstehenden Verbindungen, $C_9H_6N.C_9H_6N$, werden als Dichinolyle, entsprechend den Dipyridylen, $C_5H_4N.C_5H_4N$, bezeichnet. Während aber nur sechs Dipyridyle theoretisch möglich sind (vgl. S. 216), ist die Zahl der überhaupt möglichen Dichinolyle eine erheblich grössere. Denn die Vereinigung der beiden Chinolinreste kann so vor sich gehen, dass entweder zwei Kohlenstoffatome der beiden Pyridinkerne des Chinolins den Zusammenhalt vermitteln (9 Isomere), oder es kann die Vereinigung durch Vermittelung eines Pyridinkernes und eines Benzolkernes erfolgen (12 Isomere), oder die Vereinigung kann endlich durch die beiden Benzolkerne stattfinden (10 Isomere). Im Ganzen sind also 31 Isomere Dichinolyle, $C_9H_6N.C_9H_6N$, theoretisch möglich.

Die in dem ersten Falle entstehenden Basen entsprechen den Dipyridylen im engeren Sinne; diejenigen Dichinolyle, in denen ein Pyridinkern und ein Benzolkern vereinigt sind, können als Abkömmlinge der Phenylpyridine oder der Phenylchinoline aufgefasst werden, und diejenigen Dichinolyle endlich, in welchen die beiden Benzolkerne die Verbindung vermitteln, sind als Abkömmlinge des Diphenyls, $C_6H_5.C_6H_5$, anzusehen.

a) Dichinolyle, bei welchen die Vereinigung der beiden Chinolinreste durch zwei Kohlenstoffatome der beiden Pyridinkerne erfolgt ist.

Von den hierher gehörigen, den Dipyridylen im engeren Sinne entsprechenden Dichinolylen, deren die Theorie neun Isomere voraussieht, ist zur Zeit nur ein einziges nebst verschiedenen Derivaten bekannt.

Dasselbe wird in gleicher Weise wie das γ-γ-Dipyridyl und seine Homologen (s. S. 216 ff.) durch Einwirkung von metallischem Natrium auf Chinolin gewonnen, und entsteht auch durch directe Oxydation zweier Molecüle Chinolin, mittelst Sauerstoff, bei hoher Temperatur:

$$2\,C_9H_7N + N = C_9H_6N.C_9H_6N + H_2O$$

(s. u.).

Das so entstehende Dichinolyl ist eine starke zweisäurige Base. Seine Constitution ergiebt sich aus seinem Verhalten bei der Oxydation (s. u.), welches zeigt, dass die Verbindung der beiden Chinolinreste durch die beiden in der Py-α-Stellung befindlichen Kohlenstoffatome erfolgt ist:

Py-α-α-Dichinolyl.

Py-α-α-Dichinolyl, $C_{18}H_{12}N_2$. Entsteht durch Einwirkung von metallischem Natrium auf Chinolin beim Erwärmen [Weidel[1]), Weidel und Gläser[2])]. Daneben bildet sich in kleiner Menge Tetrahydrochinolin. Die Reaction verläuft also etwa in folgender Weise:

$$5\,C_9H_7N = 2\,C_{18}H_{12}N_2 + C_9H_{11}N.$$

Wird ferner auch erhalten durch Einwirkung von Sauerstoff auf das Chinolin, beim Hindurchleiten von Sauerstoff durch ein Gemisch von Chinolin, salzsaurem Chinolin und von Platinasbest, bei 170 bis 200° (Weidel[3]).

Grosse glänzende Blättchen. Schmelzpunkt 175,5° (176 bis 177°). Sublimirbar. Siedepunkt über 400°.

Das Py-α-α-Dichinolyl giebt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in essigsaurer Lösung zunächst Kyklothraustinsäure[4]), $C_{17}H_{12}N_2O_3$; dann Chinaldinsäure, $C_{10}H_7NO_2$, α-Oxyisocinchomeronsäure, $C_7H_5NO_5$, und Anthranilsäure, $C_7H_7NO_2$ (Weidel und Strache[5]).

Da die Kyklothraustinsäure synthetisch aus Chinaldinsäure und Anthranilsäure gewonnen werden kann, so folgt hieraus zunächst die Constitution dieser Säure:

CH, HC, C.COOH, HC, C, NH, CO, HC, C, CH, CH, C, CH, CH, C, N, CH

und damit dann auch weiter, dass in dem Dichinolyl, aus welchem diese Säure gewonnen, die beiden Chinolinreste in der Py-α-Stellung mit einander verbunden sind (Weidel und Wilhelm[6]).

In alkalischer Lösung wird das Py-α-α-Dichinolyl durch Kaliumpermanganat zu Isocinchomeronsäure, Anthranilsäure und einer Säure, $C_{13}H_{10}N_2O_7$, der Pyridanthrilsäure, oxydirt. Die letztere Säure entsteht auch bei der Oxydation der Kyklothraustinsäure mit Kaliumpermanganat, in alkalischer Lösung, und hat wahrscheinlich demnach die folgende Zusammensetzung:

[1]) M. 2, 491, vgl. auch Williams, Chem. News 43 145 und B. (1881) 14, R. 1110 und Roser, B. (1884) 17, 2769. — [2]) M. 7, 326. — [3]) M. 8, 121. — [4]) Von Κύκλος, Ring, und θραυστος, zerbrochen, gesprungen. — [5]) M. 7, 280 ff. — [6]) M. 8, 197 ff.

```
          CH                CH
    HC//    \\C.COOH HC//    \\C.COOH
     |       ||        |       ||
    HC\\    /C\    /CO-C\\    /C.COOH
        \\ //   \  /       \\ //
          CH     NH          N
```

Hiermit steht ferner auch im Einklange, dass auch die weiteren, bei der Oxydation des Dichinolyls, wie oben erwähnt, entstehenden Verbindungen in der Py-α-Stellung substituirte Derivate theils des Chinolins, theils des Pyridins selbst sind.

$C_{18}H_{12}N_2 . 2HCl + 4H_2O$. Feine, asbestähnliche Nadeln. — $C_{18}H_{12}N_2 . HCl$ — $C_{18}H_{12}N_2 . 2HCl . PtCl_4 + H_2O$. Röthlichgelbe Nädelchen. — $C_{18}H_{12}N_2 . HCl . AuCl_3 + 2H_2O$. Lichtgelbe Nadeln. — $C_{18}H_{12}N_2 . H_2SO_4 + H_2O$. Farbloses Krystallpulver.

$C_{18}H_{12}N_2 . CH_3J$. Glänzende, rhombische Krystalle. Schmelzpunkt 280 bis 286° [Weidel[1]), Roser[2])]. Es ist bemerkenswerth, dass das Py-α-α-Dichinolyl sich nicht mit 2 Mol. Methyljodid vereinigt, und sich hierdurch von dem B-3-3-Dichinolyl untercheidet (s. Roser, a. a. O., und Ostermayer[3]). — $C_{18}H_{12}N_2 . CH_3SO_4H$. Durch Erhitzen des Py-α-α-Dichinolyls mit Methylalkohol und Schwefelsäure erhalten (Ostermayer[3]). Die wässerige Lösung fluorescirt nicht, und wird durch Alkalien citronengelb gefärbt (Unterschied vom B-3-3-Dichinolyl, s. d.).

$C_{18}H_{12}N_2 . C_2H_5J$. Glänzende gelbe Nadeln (Roser[2]).

Bei der Einwirkung eines Gemisches von Vitriolöl und Schwefelsäureanhydrid auf das Py-α-α-Dichinolyl entstehen eine Monosulfosäure und zwei Disulfosäuren neben einander, deren Trennung von einander sich auf die verschiedene Löslichkeit der Ammonium- und Bleisalze in Wasser und verdünntem Alkohol gründet (Weidel und Gläser[4]).

Py-α-α-Dichinolylmonosulfosäure. Farblose, aus mikroskopischen Nadeln bestehende Masse, auch in siedendem Wasser nahezu unlöslich. Giebt beim Schmelzen mit Aetzkali Oxydichinolyl (s. d.).

$KSO_3C_{18}H_{11}N_2 + 2H_2O$. Feine weisse, schwach glänzende Nadeln. — $Cu(SO_3C_{18}H_{11}N_2)_2 + 2H_2O$. Leicht gelblichgrüner, krystallinischer Niederschlag.

Py-α-α-Dichinolyl-α-disulfosäure. Mikroskopische Nadeln [Weidel[5]), Weidel und Gläser[6])]. Geht beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 280° in die isomere β-Disulfosäure über. Giebt beim Schmelzen mit Aetzkali α-Dioxy-Py-α-α-dichinolyl (s. d.).

$(KSO_3)_2C_{18}H_{10}N_2 + 5H_2O$. Kleine prismatische Nadeln. — $Cu(SO_3)_2C_{18}H_{10}N_2 + 6H_2O$. Lichtbläulichgrüne Krystalle.

---

[1]) M. 2, 499. — [2]) B. (1884) 17, 2767. — [3]) B. (1885) 18, 333. — [4]) M. 7, 308 ff. — [5]) M. 2, 491. — [6]) M. 7, 317.

Py-α-α-Dichinolyl-β-disulfosäure. Feine, glanzlose Nadeln. Giebt beim Schmelzen mit Aetzkali ein β-Dioxy-Py-α-α-dichinolyl (s. d.) (Weidel und Gläser[1]).

$(KSO_3)_2C_{18}H_{10}N_2$. Weisses, mikrokrystallinisches Pulver. — $Cu(SO_3)_2C_{18}H_{10}N_2$. Amorpher, lichtbläulichgrüner Niederschlag.

Monooxy-Py-α-α-dichinolyl, $C_{18}H_{11}N_2.OH$. Entsteht beim Schmelzen der Py-α-α-Dichinolylmonosulfosäure mit Aetzkali (Weidel und Gläser[2]).

Gelblichweisse, glänzende, monokline Krystallnadeln. Schmelzpunkt 208°. Nicht ganz unzersetzt destillirbar. In Wasser unlöslich. Verbindet sich mit Basen wie mit Säuren.

$KOC_{18}H_{11}N_2 + H_2O$. Stark glänzende, monokline Krystallblättchen, von der Farbe des Kaliumpyrochromates. — $Pb(OC_{18}H_{11}N_2)_2$. Hellgelbes Krystallpulver.

Acetoxy-Py-α-α-dichinolyl, $C_{18}H_{11}N_2OC_2H_3O$. Feine weisse, schwach glänzende Nadeln. Schmelzpunkt 156 bis 157° (Weidel und Gläser[3]).

α-Dioxy-Py-α-α-dichinolyl, $C_{18}H_{10}N_2(OH)_2$. Durch Schmelzen der Py-α-α-Dichinolyl-α-disulfosäure mit Aetzkali erhalten (Weidel und Gläser[4]).

Kleine, fast farblose, schwach glänzende Krystalle. Schmelzpunkt 239°. Zeigt beim Erhitzen über diese Temperatur jasminartigen Geruch. In Wasser nahezu unlöslich. In verdünnten Säuren, Alkalien und Eisessig mit goldgelber Farbe löslich. Verbindet sich mit Säuren wie mit Basen zu wenig beständigen Verbindungen.

$C_{18}H_{12}O_2N_2.2HCl$. Kleine, zarte, hellgelbe Nadeln. Schmelzpunkt 290 bis 292°. — $C_{18}H_{12}O_2N_2.HCl$. Feine, glänzende, gelbe Nadeln. — $C_{18}H_{12}O_2N_2.2HCl.PtCl_4$. Röthlichgelbe Krystallblättchen.

α-Diacetoxy-Py-α-α-dichinolyl, $C_{18}H_{10}N_2(OC_2H_3O)_2$. Farblose, glänzende Krystallkörner. Schmelzpunkt 169 bis 170° (Weidel und Gläser[5]).

β-Dioxy-Py-α-α-dichinolyl, $C_{18}H_{10}N_2(OH)_2$. Bildet sich beim Schmelzen der Py-α-α-Dichinolyl-β-disulfosäure mit Aetzkali (Weidel und Gläser[6]).

Weisse, glanzlose, feinkrystallinische Masse. Schmelzpunkt 305°. In Säuren und Alkalien mit intensiv gelber Farbe löslich.

β-Diacetoxy-Py-α-α-dichinolyl, $C_{18}H_{10}N_2(OC_2H_3O)_2$. Glänzende, farblose Krystallblättchen. Schmelzpunkt 216°.

---

[1]) M. 7, 323. — [2]) Ibid. 313 f. — [3]) Ibid. 316. — [4]) Ibid. 319. — [5]) Ibid. 322. — [6]) Ibid. 324.

b) Dichinolyle, bei welchen die Vereinigung der beiden Chinolinreste durch ein Kohlenstoffatom des einen „Pyridinrestes" und durch ein Kohlenstoffatom des dem zweiten Chinolinmolecül angehörigen „Benzolkernes" erfolgt.

Von den zwölf der Theorie nach möglichen, hierher gehörigen Dichinolylen sind zur Zeit sechs bekannt. Dieselben können als Derivate der Phenylpyridine, bezw. der Phenylchinoline aufgefasst werden, z. B.:

α-Phenylpyridin

Py-α-Phenylchinolin

B-2-Py-α-Dichinolyl

Dem entsprechend können diese Dichinolyle auch nach der Skraup'schen Reaction dargestellt werden durch Erhitzen der Amidophenylchinoline mit Glycerin (Nitrobenzol, bezw. Nitrophenol) und Schwefelsäure, z. B.:

Py-α-Metaamidophenylchinolin + CH_2OH | $CH.OH$ | CH_2OH Glycerin

= B-2-Py-α-Dichinolyl $+ 3 H_2O + H_2$.

In gleicher Weise geben substituirte, z. B. methoxylirte Amidophenylchinoline die entsprechend substituirten Dichinolyle dieser Gruppe.

Ein hierher gehöriges Dichinolyl kann ferner auch erhalten werden beim Hindurchleiten von Chinolin durch ein glühendes Rohr, indem hier gerade so wie bei der Bildung eines Dipyridyls (S. 217) und des Py-α-α-Dichinolyls (s. o.) eine Oxydation der Base stattfindet:

$$2\,C_9H_7N = C_9H_6N\,.\,C_9H_6N + H_2.$$

Das gleiche Dichinolyl entsteht ferner auch bei der Destillation der Cinchoninsäure und der Chinolinsulfonsäuren (s. u.).

Nur die Constitution des B-3-Py-α-Dichinolyls, sowie der beiden aus dem Metaamidophenylchinolin erhaltenen B-2-Py-α-Dichinolyle ist bekannt.

Die Isomerie der beiden letzteren Dichinolyle ist aus den folgenden Formeln ersichtlich:

Die Constitution der anderen, zum Theil nur wenig untersuchten Dichinolyle dieser Gruppe ist noch nicht aufgeklärt.

B-2-Py-α-Dichinolyl, $C_{18}H_{12}N_2$. Entsteht beim Erhitzen von Metaamidophenylchinolin, $NH_2\,.\,C_6H_4C_9H_6N$, mit Glycerin, Orthonitrophenol und Schwefelsäure, neben einem isomeren Dichinolyl (s. u.) (v. Miller und Kinkelin[1]).

Kleine, monokline Täfelchen. Schmelzpunkt 159°.

$C_{18}H_{12}N_2\,.\,2\,HCl + 2\,H_2O$. Zackige Blätter. — $C_{18}H_{12}N_2\,.\,2\,HCl\,.\,PtCl_4$. Krystallinisches Pulver. — $C_{18}H_{12}N_2\,.\,H_2SO_4$. Nädelchen. — $C_{18}H_{12}N_2\,.\,C_6H_2(NO_2)_3OH$. Krystallpulver, Schmelzpunkt 240°. — $C_{18}H_{12}N_2CH_3J$. Goldgelbe Nadeln. Schmelzpunkt 263°.

B-2-Py-α-Dichinolyl, $C_{18}H_{12}N_2$. Ein zweites isomeres Dichinolyl entsteht neben dem soeben beschriebenen Dichinolyl, beim Erhitzen von Metaamidophenylchinolin, $NH_2C_6H_4\,.\,C_9H_6N$, mit Glycerin, Orthonitrophenol und Schwefelsäure (v. Miller und Kinkelin[2]). Die Trennung beider Isomeren von einander gründet sich darauf, dass das bei 159° schmelzende Dichinolyl leichter fest wird, und daher durch Abfiltriren von der zweiten Isomeren getrennt werden kann. Diese letztere wird nach Ueberführung in ihr salzsaures Salz, und Abscheidung mit Ammoniak, gleichfalls krystallisirt erhalten.

Honiggelbe, trikline Krystalle. Schmelzpunkt 115°.

$C_{18}H_{12}N_2\,.\,2\,HCl + 3\,H_2O$. Täfelchen. — $C_{18}H_{12}N_2\,.\,2\,HCl\,.\,PtCl_4$. Krystallinisches Pulver.

---

[1]) B. (1885) 18, 1910 f. — [2]) Ibid. 1913.

Sog. β-Dichinolyl (B-2-Py-?-Dichinolyl), $C_{18}H_{12}N_2$, wird erhalten beim Hindurchleiten von Chinolin durch ein glühendes Rohr (Zimmermann und Müller[1]); entsteht ferner auch beim Erhitzen von Chinolin mit Benzoylchlorid auf 240 bis 250° (Japp und Graham[2]), sowie auch in geringer Menge bei der Destillation von Cinchoninsäure mit Kalk [W. Königs[3]), Weidel[4])], und bei der Destillation der B-1-(sowie auch der B-2- und der B-3-) Chinolinsulfosäure (O. Fischer und van Loo[5]).

Seideglänzende Blättchen oder Tafeln. Schmelzpunkt 192 bis 193°. Sublimirt in prächtig irisirenden Blättchen. Wird durch Chromsäure in Eisessiglösung zu Metachinolinbenzcarbonsäure, $C_9H_6N.COOH$, oxydirt; bei der Oxydation mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung entsteht Pyridylchinolincarbonsäure, $C_9H_6N.C_5H_3N.COOH$. [Glänzende Nadeln, Schmelzpunkt 271 bis 273°; giebt bei der trockenen Destillation ihres Silbersalzes eine Base, $C_{14}H_{10}N_2$ (Pyridylchinolin, $C_9H_6N.C_5H_4N$?), weisse glänzende Prismen, Schmelzpunkt 104°.] Es ergiebt sich hieraus, dass die Verbindung der beiden Chinolinreste in diesem Dichinolyl in dem Benzolkerne des einen Chinolinrestes, und zwar in der B-2-Stellung, und in dem Pyridinkern des anderen Chinolinrestes erfolgt ist; die nähere Stellung in dem Pyridinkerne ist jedoch noch unbekannt.

Schwach basisch. Die Salze werden durch viel Wasser zerlegt.

Salzsaures Salz; Nadeln.

$C_{18}H_{12}N_2.H_2SO_4$ — $C_{18}H_{12}N_2.C_2H_5J$. Rubinroth gefärbte Krystalle. — $C_{18}H_{12}N_2Br_4$. Rother, krystallinischer Niederschlag. — $(KSO_3)_2.C_{18}H_{10}N_2 + 3H_2O$. Weisse, glänzende Prismen.

B-3-Py-α-Dichinolyl, $C_{18}H_{12}N_2$. Wird erhalten beim Erhitzen von Paraamido-Py-α-phenylchinolin, $NH_2C_6H_4.C_9H_6N$, mit Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure (Weidel[6]).

Entsteht auch, neben dem Paraamido-Py-α-phenylchinolin, bei der Einwirkung von Sauerstoff auf ein Gemisch von salzsaurem Chinolin, Anilin und Platinasbest, bei 180° (Weidel[7]).

Blätterige Krystalle oder grosse, farblose, monokline Tafeln. Schmelzpunkt 144°. Unzersetzt flüchtig.

$C_{18}H_{12}N_2.2HCl.PtCl_4$. Gelblichweisses, glanzloses Pulver. — $C_{18}H_{12}N_2.CH_3J + H_2O$. Hellgelbe, schwach glänzende, kleine Nadeln. Schmelzpunkt 231 bis 232°. — $C_{18}H_{11}N_2SO_3H$. Kreidiges, weisses Pulver. Erst bei sehr hoher Temperatur unter Zersetzung schmelzend. — $C_{18}H_{11}N_2(OH)$. Weisses, glanzloses Krystallpulver. Schmelzpunkt 186 bis 187°.

B-?-Py-γ-Dichinolyl, $C_{18}H_{12}N_2$. Bildet sich beim Erhitzen des sog. α-Amido-Py-γ-phenylchinolins, $NH_2.C_6H_4.C_9H_6N$, mit Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure (W. Königs und Nef[8]).

---

[1]) B (1884) 17, 1965; vgl. auch O. W. Fischer, M. 5, 423. — [2]) J. Chem. Soc. 39, 174 und B. (1881) 14, R. 1287. — [3]) B. (1879) 12, 99. — [4]) M. 2, 501. — [5]) B. (1884) 17, 1899 und B. (1886) 19, 2471. — [6]) M. 8, 140. — [7]) Ibid. 139. — [8]) B. (1887) 20, 632.

Farblose Krystalle. Schmelzpunkt 122°. Unzersetzt flüchtig. Da die Stellung der Amidogruppe in dem sog. α-Amido-Py-γ-phenylchinolin noch unbekannt ist, so ist auch noch nicht festgestellt, in welche Stellung des Benzolkernes des bei der obigen Reaction neu gebildeten zweiten Chinolinrestes der erste Chinolinrest eingreift.

Dieses Dichinolyl besitzt stark basische Eigenschaften.

$C_{18}H_{12}N_2 . 2HCl . PtCl_4$. Körnige Krystalle. — Pikrat: Schmelzpunkt 264°.

B-?-Py-γ-Dichinolyl, $C_{18}H_{12}N_2$. Wird beim Erhitzen des sog. β-Amido-Py-γ-phenylchinolins, $NH_2C_6H_4 . C_9H_6N$, mit Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure erhalten (W. Königs und Nef[1]).

Farblose, tafelartige Krystalle. Schmelzpunkt 116 bis 117°. Unzersetzt flüchtig. Auch bei diesem Dichinolyl ist es unbekannt, an welcher Stelle des Benzolkernes des einen Chinolinrestes die Verbindung beider Chinolinreste erfolgt, da die Constitution des sog. β-Amido-Py-γ-phenylchinolins noch nicht völlig aufgeklärt ist.

$C_{18}H_{12}N_2 . 2HCl . PtCl_4$. Gelbe, spiessige Nadeln. — Pikrat: Schmelzpunkt 248°.

B-3-Methoxy-B-2-Py-α-dichinolyl (?), $CH_3O . C_{18}H_{11}N_2$. Wird erhalten neben dem isomeren B-3-Methoxy-B-4-Py-α-dichinolyl (s. u.) beim Erhitzen des B-3-Methoxy-Py-α-metaamidophenylchinolins, $CH_3OC_9H_5N . C_6H_4NH_2$, mit Orthonitrophenol, Glycerin und Schwefelsäure (v. Miller und Kinkelin[2]). Das vorliegende Methoxydichinolyl krystallisirt zuerst aus; die isomere Verbindung wird aus der Mutterlauge gewonnen.

Dünne, rhombische Täfelchen. Schmelzpunkt 151°. Nicht ganz unzersetzt destillirbar.

Die Salze der Base sind gelb gefärbt; die gelben, wässerigen Lösungen zeigen schwach blaue Fluorescenz. Viel Wasser zerlegt die Salze wieder.

$CH_3O . C_{18}H_{11}N_2 . 2HCl + 2H_2O$. Gelbe Nädelchen. Geht bei 100° in das basische Salz $CH_3O . C_{18}H_{11}N_2 . HCl$ über. Blättchen. — $CH_3O . C_{18}H_{11}N_2 . 2HCl . PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Nädelchen. — $[CH_3O . C_{18}H_{11}N_2 . 2HCl]PtCl_4$. Lange Nadeln. — $CH_3O . C_{18}H_{11}N_2 . CH_3J$. Gelbes, krystallinisches Pulver.

Ein isomeres B-3-Methoxy-B-4-Py-α-dichinolyl (?), $CH_3O . C_{18}H_{11}N_2$, entsteht, neben der oben beschriebenen Verbindung, beim Erhitzen des B-3-Methoxy-Py-α-metaamidophenylchinolins, $CH_3O . C_9H_5N . C_6H_4NH_2$, mit Orthonitrophenol, Glycerin und Schwefelsäure (v. Miller und Kinkelin[3]). (Die Trennung beider Isomeren von einander siehe oben.)

Weisse Blättchen oder monokline Prismen. Der Schmelzpunkt ist nicht genau zu bestimmen. Die alkoholischen und ätherischen Lösungen zeigen blaue Fluorescenz.

Salzsaures Salz: Gelbe Nädelchen. — $CH_3O . C_{18}H_{11}N_2 . 2HCl . PtCl_4$. Krystallinisches Pulver.

---

[1]) B. (1887) 20, 634. — [2]) Ibid. 1924. — [3]) Ibid. 1926.

c) Dichinolyle, bei welchen die Vereinigung der beiden Chinolinreste durch zwei Kohlenstoffatome der beiden „Benzolreste“ erfolgt.

Von den theoretisch möglichen zehn isomeren Dichinolylen dieser Gruppe sind bisher nur zwei dargestellt worden.

Beide können als Abkömmlinge des Diphenyls angesehen werden, und sind dem entsprechend auch aus dem Benzidin, bezw. dem o-p-Diamidodiphenyl nach der Skraup'schen Reaction erhalten worden:

$$NH_2C_6H_4 . C_6H_4NH_2 + 2\,C_3H_8O_3$$

HC CH CH CH
HC C C—C C CH
= + $6\,H_2O + 2\,H_2$.
HC C CH HC C CH
N CH CH N

B-3-3-Dichinolyl

Die Constitution der beiden so erhaltenen Dichinolyle ergiebt sich aus ihrer Synthese.

Ferner sind methoxylirte, bezw. äthoxylirte Dichinolyle erhalten durch analoge Condensation des Orthoanisidins, bezw. des Tetraäthoxybenzidins, mit Glycerin und Schwefelsäure.

B-2-4-Dichinolyl, $C_{18}H_{12}N_2$. Entsteht beim Erhitzen des salzsauren Salzes des Diphenylins (o-p-Diamidodiphenyls), $NH_2C_6H_4 . C_6H_4NH_2$, mit Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure [O. W. Fischer[1], Ostermayer und Henrichsen[2])].

Farblose, schillernde Blättchen. Schmelzpunkt 148⁰. In Wasser fast unlöslich.

$C_{18}H_{12}N_2 . 2\,HCl$. Feine, weisse Nadeln. — $C_{18}H_{12}N_2 . 2\,HCl . PtCl_4 + H_2O$. Röthlichgelber, krystallinischer Niederschlag. — $C_{18}H_{12}N_2 . H_2SO_4$. Weisse Blättchen. — Pikrat: schwefelgelbe Nadeln. Schmelzpunkt 268⁰. — $C_{18}H_{12}N_2 . CH_3J$. Lange, hellgelbe, seidenartige Nadeln. Schmelzpunkt 126⁰ (von 83⁰ an erweichend). — $C_{18}H_{12}N_2Br_4$. Orangegelbe Krystalle. Leicht zersetzlich. — $C_{18}H_{10}Br_2N_2$ (?). Lichtgelb. Schmelzpunkt 280⁰. — $C_{18}H_{10}N_2(SO_3H)_2$. Glänzend weisse, vierseitige Tafeln. Bei 300⁰ noch nicht schmelzend. — $Ba(SO_3)_2C_{18}H_{10}N_2 + 3\,H_2O$. Feine, weisse Nadeln.

B-3-3-Dichinolyl, $C_{18}H_{12}N_2$. Entsteht beim Erhitzen von Benzidin, $NH_2 . C_6H_4 . C_6H_4NH_2$, mit Glycerin, Nitrobenzol und Schwefelsäure [O. W. Fischer[3]), Roser[4]), Ostermayer und Henrichsen[5]), Ostermayer[6])], sowie auch beim Erhitzen von Azobenzol mit Glycerin und Schwefelsäure (Claus und Stegelitz[7]).

[1]) M. 5, 423; 7, 546 ff. — [2]) B. (1884) 17, 2450. — [3]) M. 5, 417. — [4]) B. (1884) 17, 1817 und 2767. — [5]) Ibid. 2444. — [6]) B. (1885) 18, 333. — [7]) B. (1884) 17, 2380.

Farblose Nadeln. Schmelzpunkt 178°. Unzersetzt destillirbar.

$C_{18}H_{12}N_2 . 2HCl + 4H_2O$. Lange, seideglänzende Nadeln. — $C_{18}H_{12}N_2 . 2HCl . PtCl_4$. Orangegelber, feinkrystallinischer Niederschlag. — $C_{18}H_{12}N_2 . 2HCl SnCl_2$. Farblose Nadeln. — $C_{18}H_{12}N_2 . HCl . AuCl_3 + 2H_2O$. Feine Nadeln. — $C_{18}H_{12}N_2 . H_2SO_4 + 3H_2O$. Weisser, krystallinischer Niederschlag. — $C_{18}H_{12}N_2 . 2H_2SO_4$. Büschelförmige, lange Nadeln. — $C_{18}H_{12}N_2 . H_2Cr_2O_7$. Feine, röthlichgelbe, glänzende Nadeln. — $C_{18}H_{12}N_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$. Lichtgelbe, mikroskopische Prismen. — $C_{18}H_{12}N_2 . CH_3J$. Lichtgelbe, kleine Krystalle. — $C_{18}H_{12}N_2 . 2CH_3J$. Lichtgelbe Krystalle. Schmelzpunkt über 290°.

$C_{18}H_{12}N_2 . 2CH_3SO_4H + 2H_2O$. Farblose Nadeln. Die verdünnte, wässerige Lösung zeigt blauviolette Fluorescenz. Durch Alkalien wird die wässerige Lösung blutroth gefärbt (Ostermayer und Henrichsen [1]).

Dieses Dichinolyldimethylsulfat oder Chinotoxin wirkt, ähnlich dem Curare, lähmend auf die peripheren Nervenenden, während die Muskeln und das Centralnervensystem nicht beeinflusst werden (Hoppe-Seyler [2]).

$C_{18}H_{12}N_2(CH_3Cl)_2 + 6H_2O$. Durch Erhitzen von B-3-3-Dichinolyl mit Methylalkohol und Salzsäure auf 170 bis 180° erhalten (Ostermayer [3]).

Feine, weisse Nadeln. Bei 260° sich zersetzend, ohne zu schmelzen. Alkalien färben die wässerige Lösung blutroth.

$C_{18}H_{12}N_2(CH_3Cl)_2 . 2JCl$. Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 238°. — $C_{18}H_{12}N_2 . 2C_2H_5J$. Feine, gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 270°. — $C_{18}H_{11}BrN_2$. Feine Nädelchen. Schmelzpunkt 150 bis 155°. — $C_{18}H_{12}N_2Br_2$. Orangegelb. — $C_{18}H_{12}N_2Br_4$. Hellgelb [Roser [4]), Ostermayer und Henrichsen [5])]. — $C_{18}H_{12}N_2 . 2ClJ 2HCl$ — $C_{18}H_{10}N_2(SO_2OH)_2$. Feine Blättchen oder Nadeln [Roser [6]), Ostermayer und Henrichsen [7])]. — $C_{18}H_{10}N_2(SO_2OK)_2 + H_2O$. Nadeln. — $C_{18}H_{10}N_2(SO_2ONa)_2 + 5H_2O$. Nadeln.

B-1-1-Dimethoxy-B-3-3-dichinolyl, $CH_3O . C_9H_5N . C_9H_5N . OCH_3$. Durch Erhitzen des Orthodianisidins, $(CH_3O)C_6H_3NH_2 . C_6H_3(OCH_3)NH_2$, mit Orthonitrophenol, Glycerin und Schwefelsäure erhalten (Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co., Elberfeld [8]).

Silberglänzende Nädelchen. Schmelzpunkt ca. 100°. Riecht eigenthümlich betäubend.

Diäthoxydioxydichinolylanhydrid, $(C_2H_5O)_2OC_{18}H_8N_2$. Entsteht beim Erhitzen des Tetraäthoxybenzidins, $(C_2H_5O)_2 . NH_2 . C_6H_2 . C_6H_2 . NH_2(OC_2H_5)_2$, mit Orthonitrophenol, Glycerin und Schwefelsäure (Colson [9]).

Wollige Nadeln. Wenig löslich in Wasser. Zeigt bitteren Geschmack. Wird durch Eisenchlorid grün gefärbt.

$C_{22}H_{18}N_2O_3 . 2HCl . PtCl_4$.

---

[1]) B. (1884) 17, 2447. — [2]) Arch. f. exp. Path. u. Pharm. 24, 241 ff. und B. (1889) 22, R. 451. — [3]) B. (1885) 18, 597. — [4]) B. (1884) 17, 1818. — [5]) Ibid. 2448. — [6]) Ibid. 1818. — [7]) Ibid. 2449. — [8]) D. R.-P. Kl. 22, Nr. 38790 vom 21. Mai 1886 (erloschen Juni 1887); B. (1887) 20, R. 269. — [9]) C. R. 107, 1003; B. (1889) 22, R. 104.

2. Homologe Dichinolyle.

Von den Homologen der verschiedenen Dichinolyle sind bisher nur wenige dargestellt worden, die nach den gleichen Reactionen erhalten werden können wie die Dichinolyle, nämlich:

1) Durch Anwendung der Skraup'schen Reaction auf ein homologes Amidophenylchinolin, das Flavanilin, $CH_3C_9H_5N.C_6H_4NH_2$.

2) Aus Benzidin wird durch Condensation mit Paraldehyd und Salzsäure ein B-3-3-Dichinaldyl gewonnen:

```
CH3.CHO  H2N CH       CH NH2   HOC.CH3        N   CH           CH   N
            C    CH HC    C              CH3C    C    CH HC    C    C.CH3
    +                        +
HCHH        C    C——C     C           HCHH = HC       C——C          CH
  \                                       /        C             C
  CHO       H   CH     CH   H          HOC      CH   CH        CH   CH
```

$+ 2H_2O + H_2$.

3) Bei der Condensation des Benzidins mit Aceton und Salzsäure, oder mit Aceton, Paraldehyd und Salzsäure entsteht in gleicher Weise ein Py-α-γ-α-γ-Tetramethyl-B-3-3-dichinolyl, wie aus dem Anilin und Aceton das Py-α-γ-Dimethylchinolin erhalten wird (vgl. S. 241).

4) Endlich ist ein Dichinaldyl, dessen Constitution noch unbekannt ist, durch Erhitzen von Chinaldin mit Schwefel gewonnen.

Py-γ-Methyl-B-3-Py-α-dichinolyl, $CH_3.C_{18}H_{11}N_2$ (Flavochinolin). Entsteht beim Erhitzen von Flavanilin, $CH_3C_9H_5N.C_6H_4NH_2$, mit Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure (O. Fischer[1]).

Farblose, rhombische Krystalle. Schmelzpunkt 138°. Stark basisch. Die Salze der Base mit Mineralsäuren zeigen prächtige, blaue Fluorescenz.

$C_{19}H_{14}N_2.CH_3J$. Gelbliche Nädelchen.

B-3-3-Dichinaldyl, $(CH_3)_2C_{18}H_{10}N_2$. Entsteht bei der Einwirkung von Paraldehyd und Salzsäure auf Benzidin (Hinz[2]).

Feine Nadeln. Schmelzpunkt 206 bis 207°. Siedepunkt 360° (unter theilweiser Zersetzung).

$C_{20}H_{16}N_2.2HNO_3$. Farblose Nadeln. — $C_{20}H_{16}N_2.H_2Cr_2O_7$. Gelbe Nadeln. — $C_{20}N_{16}N_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Hellgelbe, krystallinische Flocken.

Dichinaldyl, $C_{20}H_{16}N_2 + H_2O$. Entsteht beim Erhitzen von Chinaldin mit Schwefel (v. Miller[3]).

Farblose Nadeln. Schmelzpunkt 160 bis 162°. Basisch. Die Constitution dieser Verbindung ist noch unbekannt.

---

[1]) B. (1886) **19**, 1036. — [2]) A. **242**, 325; B. (1888) **21**, R. 16. — [3]) B. (1888) **21**, 1827.

Py-α-γ-α-γ-Tetramethyl-B-3-3-dichinolyl, $(CH_3)_4C_{18}H_8N_2$. Entsteht durch Condensation von Benzidin mit Aceton und Salzsäure oder mit Aceton, Paraldehyd und Salzsäure (Schestopal[1]).

Perlmutterglänzende, weisse Blättchen. Schmelzpunkt 232°.

$C_{22}H_{20}N_2 . 2 HCl$. Weisse, glänzende Nadeln. — $C_{22}H_{20}N_2 . 2 HCl PtCl_4$. Rothgelbliche, flache Nadeln. — $C_{22}H_{20}N_2 . H_2SO_4$. Weisse Nädelchen oder grosse rhombische Prismen. Die wässerige Lösung zeigt stark blaue Fluorescenz. — $C_{22}H_{20}N_2 . H_2Cr_2O_7$. Feine, orangegelbe Nädelchen. — $C_{22}H_{20}N_2 . 2 CH_3J$. Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 270°. — $C_{22}H_{20}N_2 . 2 C_2H_5J$. Grosse strohgelbe, flache Nadeln. Schmelzpunkt 158°. — $C_{22}H_{20}N_2 . 2 HCl . 2 JCl$. Fleischfarbene Nädelchen.

Aethan- und Aethylendichinolylbasen.

An die eigentlichen homologen Dichinolyle schliessen sich endlich noch einige Verbindungen an, in welchen zwei Chinolinreste durch eine zweiwerthige Gruppe, $—CH_2.CH_2—$, bezw. $—CH:CH—$, mit einander verbunden sind.

Diese Verbindungen werden folgendermaassen erhalten:

1) Durch Condensation des Paradiamidodibenzyls, $NH_2C_6H_4CH_2 . CH_2 . C_6H_4NH_2$, mit Glycerin und Schwefelsäure entsteht nach der Skraup'schen Reaction das Aethandichinolyl, $C_9H_6NCH_2CH_2.C_9H_6N$.

2) Paraamidobenzylidenchinaldin, $C_9H_6NCH:CH.C_6H_4NH_2$ (s. d.), giebt in gleicher Weise nach der Skraup'schen Reaction ein Aethylendichinolin, $C_9H_6N.CH:CH.C_9H_6N$.

3) Endlich ist durch Condensation des Paraamidobenzylidenchinolins mit Paraldehyd und Salzsäure ein Aethylenchinolinchinaldin erhalten worden.

Aethandichinolyl, $C_9H_6N.CH_2CH_2.C_9H_6N$. Entsteht beim Erhitzen von Paradiamidodibenzyl, $NH_2C_6H_4 . CH_2 . CH_2 . C_6H_4NH_2$, mit Nitrophenol, Glycerin und Schwefelsäure (A. Messinger Comey[2]).

Farblose, hexagonale Platten. Schmelzpunkt 124°.

$C_{20}H_{16}N_2 . 2 HCl . 4 H_2O$. Schöne, seidenartige Nadeln. — $C_{20}H_{16}N_2 . 2 HCl . PtCl_4$. Mikrokrystallinischer Niederschlag. — $C_{20}H_{16}N_2 . 2 HCl . 2 AuCl_3$. Hellgelber Niederschlag. — Sulfat: Prismen.

Aethylendichinolin, $C_9H_6N.CH:CH.C_9H_6N$. Durch Condensation des Paraamidobenzylidenchinaldin, $C_9H_6N.CH:CH.C_6H_4NH_2$, mit Glycerin, Orthonitrophenol und Schwefelsäure erhalten (Bulach[3]).

Weisse, warzenförmig vereinigte Nädelchen. Schmelzpunkt 146 bis 147°. Wird beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor in Dihydroäthylendichinolin übergeführt (s. d.).

---

[1]) B. (1887) 20, 2506. — [2]) B. (1890) 23, 1115. — [3]) B. (1889) 22, 287.

Aethylendichinolindibromid, $C_9H_6NCHBr.CHBr.C_9H_6N$. Goldgelbe Nädelchen. Bräunt sich von 280° ab, ist bei 300° aber noch nicht geschmolzen.

Dihydroäthylendichinolin, $C_9H_6NCH_2.CH_2C_9H_6N$. Durch Reduction des Aethylendichinolins mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor erhalten (Bulach [1]).

Farblose, glänzende Prismen. Schmelzpunkt 106,5°.

(Die Verbindung ist isomer dem aus dem Paradiamidodibenzyl nach der Skraup'schen Reaction erhaltenen Aethandichinolyl.)

Aethylenchinolinchinaldin, $C_9H_6N.CH:CH.C_9H_5NCH_3$. Entsteht bei der Condensation des Paraamidobenzylidenchinolins, $C_9H_6NCH:CH.C_6H_4NH_2$, mit Paraldehyd und Salzsäure (Bulach [2]).

Röthliche, glänzende, blätterige Krystalle. Schmelzpunkt 157,5°.

Hydroderivate der Dichinolyle.

Auch von den Dichinolylen können sich Hydroverbindungen ableiten, von denen erst wenige bekannt sind. Dieselben werden erhalten:

1) Unter gewissen Bedingungen bei der Reduction der Chinolinbasen. So giebt Chinolin beim Behandeln mit Natriumamalgam das Dihydrodichinolyl oder Dichinolin; in gleicher Weise wird ferner aus dem Lepidin, $CH_3C_9H_6N$, ein Dilepidin, $C_{20}H_{18}N_2$, aus dem Py-α-Oxylepidin ein Py-α-α-dioxydimethyltetrahydrodichinolyl, $CH_3(OH)C_9H_6N.C_9H_6N(OH)CH_3$, und aus dem Methyllepidon, $CH_3C_9H_5O(NCH_3)$, ein Py-α-α-Dioxy-Py-γ-γ-dimethyl-N-dimethyltetrahydrodichinolyl, $CH_3(OH)C_9H_5NCH_3.C_9H_5(OH)CH_3.NCH_3$, gewonnen.

2) Ferner ist eine Hydrochinolylbase durch Reduction des B-1-1-Dimethoxy-B-3-3-dichinolyls mittelst Zinn und Salzsäure erhalten.

3) Endlich ist eine Base, in welcher ein Chinolinrest und ein vierfach hydrirter Chinolinrest mit einander verknüpft sind, erhalten worden bei der Einwirkung des Py-α-Chlorchinolins, C_9H_6NCl (vgl. S. 271 und 300) auf Tetrahydrochinolin:

$$C_9H_6NCl + HNC_9H_{10} = C_9H_6N.NC_9H_{10} + HCl.$$

Dihydrodichinolyl (Dichinolin), $C_{18}H_{14}N_2$. Entsteht bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Chinolin (Williams [3]); soll sich auch bilden beim Erhitzen von salzsaurem Chinolin für sich allein oder mit Anilin auf 180° [Claus [4]), du Mesnil [5])]. [Nach Jellinek [6]) ist

[1]) B. (1889) 22, 289. — [2]) Ibid. — [3]) Chem. News 37, 85 und 43, 145; B. (1878) 11, R. 517 und B. (1881) 14, R. 1110. — [4]) B. (1881) 14, 82 und 1939. — [5]) Inaug.-Diss., Freiburg i. B. 1882. — [6]) M. 7, 351 und B. (1886) 19, R. 754.

die hier entstehende Verbindung ein Amidophenylchinolin, C_9H_6N . $C_6H_4NH_2$, siehe dieses.]

Hellgelbe Nadeln. Schmelzpunkt 114° (?).

In verdünnten Säuren mit intensiv rother Farbe löslich (Claus).

$C_{18}H_{14}N_2 . 2HCl . PtCl_4$. Gelbrother, krystallinischer Niederschlag. Bei 220° sich zersetzend (Claus).

Py-γ-γ-dimethyldihydrodichinolyl (Dilepidin), $CH_3C_9H_6N$. $C_9H_6NCH_3$. Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Lepidin erhalten (Williams [1]).

Oel.

$C_{20}H_{18}N_2 . HNO_3$. Rothe Krystalle.

Hydro-B-1-1-dimethoxy-B-3-3-dichinolyl. Durch Reduction des B-1-1-Dimethoxy-B-3-3-dichinolyls, CH_3O . C_9H_5N . $C_9H_5NOCH_3$, mittelst Zinn oder Zink und Salzsäure erhalten (Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co., Elberfeld [2]).

Schwach gelb gefärbter, amorpher Körper. Schmelzpunkt oberhalb 230°.

Py-α-α-Dioxy-Py-γ-γ-dimethyltetrahydrodichinolyl, $CH_3(OH)$. C_9H_6N . $C_9H_6N(OH)CH_3$. Durch Reduction des Py-α-Oxylepidins mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung erhalten (Knorr und Klotz [3]). (Metallisches Natrium führt das Oxylepidin in alkoholischer Lösung in Tetrahydrolepidin über, vgl. S. 408 u. 414.)

Feine Nädelchen. Schmelzpunkt 280°. Schwach basisch.

Py-α-α-dioxy-Py-γ-γ-dimethyl-N-dimethyltetrahydrodichinolyl, $CH_3(OH)$. $C_9H_5NCH_3$. $C_9H_5(OH)$. CH_3 . NCH_3. Durch Reduction des Methyllepidons in alkoholischer Lösung mittelst Natriumamalgam erhalten [Knorr [4]), Knorr und Klotz [5])].

Krystalle. Schmelzpunkt 268°.

Tetrahydrodichinolyl, C_9H_6N . NC_9H_{10}. Entsteht beim Erhitzen des Py-α-Chlorchinolins mit Tetrahydrochinolin (Friedländer und Weinberg [6]).

Farblose Krystalle. Schmelzpunkt 118°. Unzersetzt destillirbar. Nach Analogie der durch Einwirkung anderer primärer und secundärer Aminbasen auf das Py-α-Chlorchinolin entstehenden Verbindungen (s. S. 271 und 300) ist anzunehmen, dass in dieser Base der Tetrahydrochinolinrest vermittelst des Stickstoffatoms mit dem anderen Chinolinreste verbunden ist. Wird von Mineralsäuren mit intensiv gelber Farbe gelöst.

---

[1]) Chem. News 37, 85 und B. (1878) 11, R. 517. — [2]) D. R.-P. Kl. 22, Nr. 38790 vom 21. Mai 1886 (erloschen Juni 1887); B. (1887) 20, R. 269. — [3]) B. (1886) 19, 3300. — [4]) A. 236, 109. — [5]) B. (1886) 19, 3301 f. — [6]) B. (1885) 18, 1533.

Pyridylchinoline.

Pyridylchinoline, $C_9H_6N.C_5H_4N$ (und Homologe), deren die Theorie eine grosse Anzahl voraussieht, sind bisher nur vereinzelt dargestellt worden und wenig untersucht.

Ein Dimethylpyridylchinolin oder Lutidylchinolin, $C_9H_6N.C_5H_2N(CH_3)_2$, ist nach der Skraup'schen Methode aus dem Metaamidophenyllutidin, $NH_2.C_6H_4.C_5H_2N(CH_3)_2$, erhalten worden. Ferner bildet sich eine Pyridylchinolincarbonsäure, $C_9H_6N.C_5H_3N.COOH$, bei gemässigter Oxydation eines Dichinolyls, $C_9H_6N.C_9H_6N$, indem der eine Benzolkern des einen Chinolinrestes gelöst und bis auf ein Kohlenstoffatom verbrannt wird. Aus dieser Pyridylchinolincarbonsäure kann durch Abspaltung von Kohlensäure ein Pyridylchinolin gewonnen werden.

Pyridylchinolin, $C_9H_6N.C_5H_4N$. Entsteht bei der trockenen Destillation des Silbersalzes einer Pyridylchinolincarbonsäure (s. u.) in kleiner Menge (O. Fischer und van Loo[1]).

Weisse, glänzende Prismen. Schmelzpunkt 104°.

$(C_{14}H_{10}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Röthlichgelbe, federartig gruppirte Nadeln.

B-2- (oder -4-?) Lutidylchinolin, $C_9H_6N.C_5H_2N(CH_3)_2$. Durch Condensation des Metaamidophenyllutidins, $NH_2C_6H_4.C_5H_2N(CH_3)_2$ (s. S. 235), mit Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure erhalten (Lepetit[2]).

Rhombenähnliche, glänzende, farblose Krystalle. Schmelzpunkt 107 bis 109°.

Golddoppelsalz: Schmelzpunkt 214 bis 215°.

Pyridylchinolincarbonsäure, $C_9H_6N.C_5H_3N.COOH$. Bildet sich bei der Oxydation des β-Dichinolyls, $C_9H_6N.C_9H_6N$, in schwefelsaurer Lösung mit Chromsäure (in essigsaurer Lösung entsteht die B-2-Chinolincarbonsäure, s. S. 364) (O. Fischer und van Loo[3]).

Schön glänzende Nadeln. Schmelzpunkt 271 bis 273° (unter Zersetzung). Einbasische Säure. Das Silbersalz giebt bei trockener Destillation ein Pyridylchinolin (s. o.).

Phenylchinolinverbindungen.

Die Phenylchinolinverbindungen entstehen durch Ersetzung eines oder mehrerer Wasserstoffatome der Chinolinbasen und ihrer Derivate durch Phenylreste oder substituirte Phenylreste. Diese Verbindungen,

---

[1]) B. (1886) 19, 2475. — [2]) B. (1887) 20, 2399. — [3]) B. (1886) 19, 2474.

welche sich ihren Bildungsweisen sowie ihrem gesammten chemischen Verhalten gemäss den bereits an anderer Stelle beschriebenen homologen Chinolinverbindungen eng anschliessen, besitzen insofern ein besonderes Interesse, als einzelne von ihnen (Derivate des Py-γ-Phenylchinolins, die sog. Py-γ-Phenolchinoline, $HOC_6H_4C_9H_6N$), sowie die Oxybenzylchinoline, eine ähnliche Zusammensetzung und ähnliche Eigenschaften wie gewisse Spaltungsproducte der Chinabasen (z. B. das aus dem Cinchonin gewonnene Homapocinchen) zu haben scheinen, und weil ferner einige der hierher gehörigen Verbindungen ein gewisses Färbevermögen besitzen, daher auch eine dieser Verbindungen (das Flavanilin) vorübergehend als Farbstoff technische Verwendung gefunden hat.

Bezüglich der Isomerieverhältnisse sei auf das S. 245 f. Angeführte, und ferner darauf verwiesen, dass die Zahl der möglichen isomeren Derivate der einfachsten (7) Phenylchinoline, $C_6H_5 . C_9H_6N$, dadurch noch erheblich vermehrt wird, dass eine Substitution durch irgend welche Gruppen nicht nur in dem Chinolinreste, sondern auch in dem Phenylreste stattfinden kann. Bei vielen Reactionen, z. B. bei der Nitrirung der Phenylchinoline, wird in erster Linie der Phenylrest angegriffen und substituirt. Andererseits aber wird z. B. bei der Einwirkung reducirender Mittel, wie dies zu erwarten steht, in erster Linie der Chinolinrest verändert.

Phenylchinoline.

Allgemeine Bildungsweisen derselben.

Von den sieben der Theorie nach möglichen Phenylchinolinen, $C_6H_5 . C_9H_6N$, sind zur Zeit fünf bekannt. Die beiden bisher dargestellten, die Phenylgruppe im Benzolreste des Chinolins (in der B-1- und der B-3-Stellung) enthaltenden Phenylchinoline sind nach der Skraup'schen Reaction aus dem Ortho- bezw. Paraamidodiphenyl, $C_6H_5 . C_6H_4NH_2$, erhalten worden.

Die drei im Pyridinreste des Chinolins substituirten Phenylchinoline sind sämmtlich dargestellt. Die Py-α-Verbindung kann synthetisch gewonnen werden unter Anwendung der Reaction von Doebner und v. Miller (vgl. S. 239 ff.), durch Condensation von Anilin mit Zimmtaldehyd:

$$C_6H_4\left\langle{H \atop NH_2}\right. + {OH.C\diagdown \atop {\overset{CH}{\|} \atop CH.C_6H_5}} = C_6H_4\left\langle{CH{=}CH \atop {| \atop N{=}C.C_6H_5}}\right. + H_2O + H_2.$$

(In analoger Weise wird aus dem α-Methylzimmtaldehyd eine homologe Base gewonnen.)

Ferner kann zur Gewinnung der Phenylchinoline die Reaction von Friedländer, Condensation des Orthoamidobenzaldehydes mit aromatischen Ketonen oder Aldehyden, Verwendung finden (vgl. S. 237). So entsteht bei der Einwirkung von Orthoamidobenzaldehyd auf Acetophenon in alkalischer Lösung das Py-α-Phenylchinolin:

$$C_6H_4\begin{cases}CH.O\\NH_2\end{cases} + \begin{matrix}CHH_2\\|\\CO.C_6H_5\end{matrix} = C_6H_4\begin{cases}CH{=}CH\\ \qquad\;|\\N{=\!=}C.C_6H_5\end{cases} + 2H_2O.$$

Und in analoger Weise wird durch Condensation des Orthoamidobenzaldehydes mit Phenylessigsäurealdehyd das Py-β-Phenylchinolin erhalten:

$$C_6H_4\begin{cases}CH.O\\NH_2\end{cases} + \begin{matrix}CH_2.C_6H_5\\|\\CHO\end{matrix} = C_6H_4\begin{cases}CH{=}C.C_6H_5\\ \qquad\;|\\N{=\!=}CH\end{cases} + 2H_2O.$$

Auch die Beyer'sche Reaction (Condensation des Anilins mit einem Keton und einem Aldehyd) kann zur Darstellung homologer Phenylchinoline verwandt werden. So wird bei der Einwirkung von Anilin auf Acetophenon und Paraldehyd bei Gegenwart von Salzsäure das Py-α-Methyl-γ-phenylchinolin erhalten:

$$C_6H_4\begin{cases}H\\NH_2\end{cases} + \begin{matrix}C_6H_5\\|\\OC\diagdown\\ \quad CHH_2\\OCH.CH_3\end{matrix} = C_6H_4\begin{cases}\begin{matrix}C_6H_5\\|\\C{-}CH\end{matrix}\\ \qquad\;|\\N{=}C.CH_3\end{cases} + 2H_2O$$

(vgl. S. 241).

Endlich können Phenylchinoline aus Oxyphenylchinolinen, $HO.C_6H_4.C_9H_6N$, bei der Destillation mit Zinkstaub, oder aus Phenylchinolincarbonsäuren, $C_6H_5.C_9H_5N.COOH$, beim Erhitzen mit Natronkalk gewonnen werden.

I. Im Benzolkern substituirte Basen.

B-1-Phenylchinolin, $C_6H_5C_9H_6N$. Bildet sich bei der Condensation von Orthoamidodiphenyl, $C_6H_5.C_6H_4NH_2$, mit Glycerin, Nitrobenzol und Schwefelsäure (La Coste und Sorger[1]).

Fast farbloses, gelblichgrün fluorescirendes, dickes Oel. Siedepunkt 270 bis 276° bei 80 mm Druck.

$(C_6H_5C_9H_6N.HCl)_2PtCl_4$. Gelbe Nadeln. — $(C_6H_5C_9H_6N)_2H_2Cr_2O_7$. Röthlichgelbe Blättchen. Schmelzpunkt 125 bis 126°. — $C_6H_5C_9H_6NCH_3J$. Röthliche Tafeln. Schmelzpunkt 163°. — $(C_6H_5C_9H_6NCH_3Cl)_2PtCl_4$. Warzenförmige Krystalle. Schmelzpunkt 192 bis 193°.

[1]) A. 230, 38 und B. (1885) 18, R. 630.

B-3-Phenylchinolin, $C_6H_5.C_9H_6N$. Beim Erhitzen von Paraamidodiphenyl, $C_6H_5.C_6H_4NH_2$, mit Glycerin, Schwefelsäure und Nitrobenzol sich bildend [La Coste [1]), La Coste und Sorger [2])].

Rhombische Tafeln. Schmelzpunkt 110 bis 111°. Siedepunkt 260° bei 77 mm Druck.

$(C_{15}H_{11}N.HCl)_2PtCl_4$. Orangegelbes Krystallpulver. — $C_{15}H_{11}N.C_4H_6O_6 + 3H_2O$. Farblose Nadeln. Schmelzpunkt 153°. — $(C_{15}H_{11}N)_2.H_2Cr_2O_7$. Rothgelbe Nadeln. Schmelzpunkt 136°. — $C_{15}H_{11}N.JCH_3.2H_2O$. Lange, gelbe, prismatische Krystalle. Schmelzpunkt 194°. — $(C_{15}H_{11}N.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Gelbe Nadeln. — $C_{15}H_{11}N.JC_2H_5 + H_2O$. Gelbe Prismen (oder mit $2H_2O$ hellgelbe Nadeln). Schmelzpunkt 169°.

II. Im Pyridinkern substituirte Basen.

Py-α-Phenylchinolin, $C_6H_5C_9H_6N$. Bildet sich beim Erhitzen von Zimmtaldehyd, $C_6H_5.CH:CH.CHO$, mit Anilin und Nitrobenzol auf 170 bis 180° (Grimaux [3]), sowie auch bei der Einwirkung von Zimmtaldehyd, Anilin und Salzsäure auf einander, bei 200 bis 220° (Doebner und v. Miller [4]). Entsteht ferner beim Erwärmen einer Lösung von Orthoamidobenzaldehyd und Acetophenon in verdünntem Alkohol, unter Zusatz einiger Tropfen von Natronlauge (Friedländer und Göhring [5]), und ebenso bei der Einwirkung von Orthoamidobenzaldehyd auf Benzoylessigester, $C_6H_5COCH_2COOC_2H_5$, in der Wärme, in wässeriger, alkalischer Lösung, indem der Ester verseift wird, und darauf in Kohlensäure und Acetophenon zerfällt (Friedländer und Göhring [6]) (beim Erhitzen beider Componenten ohne Lösungsmittel entsteht Oxychinolinphenylketon, s. S. 357). Ist ferner auch erhalten bei der Destillation des Py-α-Phenyl-γ-oxychinolins, $C_6H_5.C_9H_5NOH$, mit Zinkstaub [Just [7]), Knorr [8])]; ebenso aus dem Py-α-Metaoxyphenylchinolin, $HO.C_6H_4.C_9H_6N$ (v. Miller und Kinkelin [9]), und aus dem Py-α-Paraoxyphenylchinolin (Weidel [10]), sowie aus der Py-α-Phenylcinchoninsäure, $C_6H_5.C_9H_5N.COOH$, beim Erhitzen mit Natronkalk (Doebner [11]).

Farblose, seideglänzende Nadeln. Schmelzpunkt 83 bis 84°. Siedepunkt oberhalb 300°. Giebt in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat oxydirt Benzoylanthranilsäure, $COOH.C_6H_4.NH.COC_6H_5$ (Doebner und v. Miller [12]).

$C_{15}H_{11}N.HCl.AuCl_3$ Schmelzpunkt 160°. — $(C_{15}H_{11}N.HCl)_2.AuCl_3$. Nadeln. Schmelzpunkt 204°. — $(C_{15}H_{11}N.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Orangerothe

[1]) B. (1882) 15, 562. — [2]) A. 230, 1 ff. und B. (1885) 18, R. 628. — [3]) C. R. 96, 584 und B. (1883) 16, R. 967. — [4]) B. (1883) 16, 1664. — [5]) Ibid. 1835. — [6]) Ibid. 1837. — [7]) B. (1885) 18, 2634 und (1886) 19, 1466. — [8]) A. 245, 378. — [9]) B. (1885) 18, 1908. — [10]) M. 8, 133. — [11]) B. (1887) 20, 280 und A. 242, 294. — [12]) B. (1886) 19, 1196.

Nadeln. Zersetzt sich bei 210°. — $C_{15}H_{11}N . H_2Cr_2O_7$. Goldgelbe Blättchen. Schmelzpunkt 145 bis 150°. — $C_{15}H_{11}N . C_6H_2(NO_2)_3OH$. Gelbe Blättchen. Schmelzpunkt 187 bis 188°. — $C_{15}H_{11}N . CH_3J$. Orangefarbene Krystalle. Schmelzpunkt 197°. — $C_{15}H_{11}N . C_2H_5J$. Gelbe Prismen. Schmelzpunkt 195°. — $C_{15}H_{11}N . C_2H_5Cl + 2 H_2O$. Aus dem Jodäthylat durch Behandeln mit Chlorsilber, und als Nebenproduct bei der Darstellung des Py-α-Phenylchinolins aus Zimmtaldehyd, Anilin und Salzsäure gewonnen (wahrscheinlich zerfällt dabei der Zimmtaldehyd zunächst theilweise in Benzaldehyd und Acetaldehyd, und der letztere giebt Veranlassung zur Entstehung des Chloräthyls) (Doebner, v. Miller[1]). Seideglänzende, feine Nadeln. — $(C_{15}H_{11}N . C_2H_5Cl)_2PtCl_4$. Krystalle. Schmelzpunkt 227 bis 234°.

Py-β-Phenylchinolin, $C_6H_5 . C_9H_6N$. Durch Condensation von Phenylessigsäurealdehyd, $C_6H_5 . CH_2 . CHO$, mit Orthoamidobenzaldehyd, in verdünnter alkoholischer Lösung mittelst Aetznatron erhalten (Friedländer und Göhring[2]).

Farbloses, bei niederer Temperatur erstarrendes Oel.

$C_{15}H_{11}N . HCl$. Nadeln. Schmelzpunkt 93°. — $(C_{15}H_{11}N . HCl)_2 . PtCl_4$. Gelbe Nadeln.

Py-γ-Phenylchinolin, $C_6H_5 . C_9H_6N$. Aus der Py-γ-Phenylchinaldinsäure, $C_6H_5 . C_9H_5NCOOH$, beim Erhitzen auf 180 bis 190° unter Abspaltung von Kohlensäure entstehend (Königs und Nef[3]).

Krystallinische Flocken oder weisse Nadeln. Schmelzpunkt 61 bis 62°. Unzersetzt flüchtig.

$(C_{15}H_{11}N . HCl)_2PtCl_4$. Krystallinisch. Schmelzpunkt 245°.

Die homologen Phenylchinoline.

Bezüglich der Bildung dieser Verbindungen sei auf das über die Phenylchinoline Gesagte verwiesen. Von der grossen Zahl der hierher gehörigen Verbindungen sind bisher nur wenige bekannt. Bei den Isomerien dieser Basen ist zu unterscheiden, ob die Homologie durch die Einführung von Alkylgruppen in den Phenylrest oder in den Chinolinrest bedingt ist.

I. Homologe, in dem Phenylreste alkylsubstituirte Phenylchinoline.

Von den hierher gehörigen Verbindungen ist bisher nur eine bekannt.

Py-α-Paraisopropylphenylchinolin, $(CH_3)_2CH . C_6H_4 . C_9H_6N$. Durch Erhitzen der Py-α-Paraisopropylphenylcinchoninsäure, $(CH_3)_2CH . C_6H_4 . C_9H_5NCOOH$, mit Natronkalk erhalten (Doebner[4]).

---

[1]) B. (1886) **19**, 1199. — [2]) B. (1883) **16**, 1836. — [3]) B. (1886) **19**, 2430. — [4]) A. **249**, 103.

Grosse, farblose Nadeln. Schmelzpunkt 60°.

$(C_{18}H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Hellgelbe, kleine Nadeln. — $(C_{18}H_{17}N)_2.H_2Cr_2O_7$. Orangegelbe Nadeln. — Pikrat: Kleine, gelbe Tafeln. Schmelzpunkt 195°.

II. Homologe, in dem Chinolinreste alkylsubstituirte Phenylchinoline.

a) Im Benzolkerne des Chinolinrestes substituirte Basen.

B-1-Methyl-Py-α-phenylchinolin, $C_6H_5.C_9H_5N.CH_3$. Entsteht bei der Destillation der B-1-Methyl-Py-α-phenylcinchoninsäure, $CH_3.C_6H_5.C_9H_4N.COOH$, mit Natronkalk (Doebner und Gieseke [1]). Schneeweisse Blättchen. Schmelzpunkt 49 bis 50°.

$(C_{16}H_{13}N.HCl)_2PtCl_4$. Ziegelrothe Nadeln.

B-3-Methyl-Py-α-phenylchinolin, $C_6H_5C_9H_5N.CH_3$. Entsteht bei der Destillation der B-3-Methyl-Py-α-phenylcinchoninsäure, $CH_3C_6H_5C_9H_4N.COOH$, mit Natronkalk (Doebner und Gieseke [2]). Kleine, gelbliche Nadeln. Schmelzpunkt 68°.

$(C_{16}H_{13}N.HCl)_2PtCl_4$. Goldgelbe Nadeln.

b) Im Pyridinkern des Chinolinrestes substituirte Basen.

Von den hierher gehörigen Verbindungen beansprucht das Py-α-Phenyl-γ-methylchinolin oder Flavolin, als die Muttersubstanz des Flavanilins, ein besonderes Interesse.

Py-α-Phenyl-β-methylchinolin, $CH_3.C_6H_5.C_9H_5N$. Entsteht durch Condensation von α-Methylzimmtaldehyd, $C_6H_5.CH:C(CH_3).COH$, mit Anilin und Salzsäure beim Erhitzen auf 200° (v. Miller und Kinkelin [3]). (Daneben entsteht eine noch nicht weiter untersuchte Verbindung, $C_{19}H_{17}N$, die in Aether nicht löslich ist.) Concentrisch verwachsene, farblose, rhombische Prismen. Schmelzpunkt 52 bis 53°. Siedet oberhalb 300°. Leicht löslich in Aether.

$(C_{16}H_{13}N.HCl)_2PtCl_4$. Rothgelbe Blättchen. — $C_{16}H_{13}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$. Gelbe Blätter. Schmelzpunkt 202°.

Py-α-Phenyl-γ-methylchinolin, $C_6H_5.C_9H_5N.CH_3$ (Flavolin). Entsteht bei der Destillation des Py-α-Paraoxyphenyl-γ-methylchinolins, $HO.C_6H_4.C_9H_5N.CH_3$, mit Zinkstaub [O. Fischer und Ch. Rudolph [4]), E. Besthorn und O. Fischer [5])], sowie ferner syn-

---

[1]) A. 242, 299. — [2]) Ibid. 298. — [3]) B. (1886) 19, 527. — [4]) B. (1882) 15, 1503. — [5]) B. (1883) 16, 68.

thetisch durch Vereinigung von Orthoamidoacetophenon und Acetophenon in verdünnter, alkoholischer, alkalischer Lösung (O. Fischer[1]).

Glänzende, weisse Blätter oder dicke, würfelähnliche Tafeln. Schmelzpunkt 64 bis 65°. Zeigt beim Erwärmen deutlichen Chinolingeruch.

$C_{16}H_{13}N . HCl + 2H_2O$. Lange, farblose Prismen. — $(C_{16}H_{13}N . HCl)_2PtCl_4$. Röthlichgelbe Nadeln. — $C_{16}H_{13}N . CH_3J$. Schön glänzende, dunkelgelbe Prismen. Schmelzpunkt 185°. — $(C_{16}H_{13}N . CH_3Cl)_2 . PtCl_4$. Gelbliche Nadeln (Bernthsen und Hess[2]).

Py-α-Methyl-γ-phenylchinolin (Py-γ-Phenylchinaldin), $CH_3 . C_6H_5 . C_9H_5N$. Bildet sich bei der Einwirkung von Acetophenon, Paraldehyd, Anilin und Salzsäure auf einander (C. Beyer[3]); entsteht ferner auch durch Condensation von Orthoamidobenzophenon, $C_6H_5 . COC_6H_4NH_2$, mit Aceton und alkoholischer Kalilauge (Geigy und Königs[4]), sowie auch aus dem Anilid des Benzoylacetons beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure (C. Beyer[5]).

Farblose Krystalle (rhombische Tafeln). Schmelzpunkt 100°.

Sulfat: Schmelzpunkt 235 bis 237°.

Phtalon des Py-γ-Phenylchinaldins. Entsteht beim Erhitzen des Py-γ-Phenylchinaldins mit Phtalsäureanhydrid und Chlorzink [Geigy und Königs[6]), Königs und Nef[7])].

Goldgelbe Nädelchen. Schmelzpunkt 270°. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäure Py-γ-Phenylchinaldinsäure, $C_6H_5C_9H_5N . COOH$ (Königs und Nef[7]).

Py-α-γ-Diphenylchinolin, $(C_6H_5)_2C_9H_5N$. Entsteht bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf das durch Vereinigung von Dibenzoylmethan, $C_6H_5COCH_2COC_6H_5$, und Anilin erhaltene Rohproduct (C. Beyer[8]).

Weisse Krystallmasse. Schmelzpunkt 112°. Schwach basisch. Nicht näher untersucht.

$(C_{21}H_{15}N . HCl)_2 . PtCl_4 + 2H_2O$.

Sulfosäuren der Phenylchinoline.

Nur das B-3-Phenylchinolin ist bisher durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure in zwei isomere Sulfosäuren übergeführt worden. Wie das Verhalten der einen (α-) Säure bei der Oxydation zeigt (es entsteht dabei Parasulfobenzoësäure), ist die Sulfogruppe in den Phenylrest eingetreten.

---

[1]) B. (1886) 19, 1037. — [2]) B. (1885) 18, 34 f. — [3]) J. pr. Ch. 33, 420 u. B. (1886) 19, R. 346. — [4]) B. (1885) 18, 2406. — [5]) B. (1887) 20, 1771. — [6]) B. (1885) 18, 2407. — [7]) B. (1886) 19, 2428. — [8]) B. (1887) 20, 1772.

Bei der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf das B-3-Phenylchinolin entstehen zwei isomere Phenylchinolinsulfosäuren neben einander, die durch Ueberführung in ihre Ammoniumsalze von einander getrennt werden können. Das Ammoniumsalz der α-Säure krystallisirt zuerst aus der Lösung (La Coste und Sorger [1]).

B-3-Phenylchinolin-α-sulfosäure, $SO_2OH.C_6H_4C_9H_6N + 2H_2O$. Lange, weisse Nadeln. Schmilzt noch nicht bei 300°. Giebt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Parasulfobenzoësäure, $C_6H_4(SO_2OH)COOH$. Daraus folgt, dass die Sulfogruppe in den Phenylrest eingetreten ist.

$NaSO_3.C_6H_4.C_9H_6N + H_2O$. Silberglänzende Blättchen.

B-3-Phenylchinolin-β-sulfosäure, $SO_2OH.C_6H_4.C_9H_6N + H_2O$. Weisse Krystallblättchen. Bei 300° noch nicht schmelzend.

$NH_4.SO_3.C_6H_4.C_9H_6N$. Kleine, schwach bläulich gefärbte Schuppen.

Nitroderivate der Phenylchinoline.

Die Nitroderivate der Phenylchinoline können entweder durch Nitrirung dieser Basen gewonnen werden (dabei tritt wahrscheinlich die Nitrogruppe immer in den Phenylrest ein), oder sie können auch synthetisch gewonnen werden durch Condensation von Nitrozimmtaldehyden mit Anilin, bei Gegenwart von Salzsäure. Durch Zinn und Salzsäure oder andere Reductionsmittel werden die Nitrophenylchinoline in Amidophenylchinoline umgewandelt.

Mononitro-B-3-phenylchinolin, $NO_2C_6H_4.C_9H_6N$. Durch Nitrirung des B-3-Phenylchinolins in eisessigsaurer Lösung erhalten (La Coste und Sorger [2]).

Hellgelbe, krystallinische Masse. Schmelzpunkt 173°. Basisch.

$(NO_2C_6H_4C_9H_6N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Nädelchen.

Dinitro-B-3-phenylchinolin, $(NO_2)_2C_6H_3C_9H_6N$. Gelblichweisse Krystalle. Schmelzpunkt 208°.

Py-α-Metanitrophenylchinolin, $NO_2C_6H_4.C_9H_6N$. Durch Condensation von Metanitrozimmtaldehyd, Anilin und Salzsäure dargestellt (v. Miller und Kinkelin [3]).

Farblose Nadeln. Schmelzpunkt 124°. Schwach basisch.

$[C_{15}H_{10}(NO_2)N.HCl]_2.PtCl_4$. Täfelchen.

---

[1]) A. 230, 30 ff. u. B. (1885) 18, R. 629. — [2]) A. 230, 28 u. B. (1885) 18, R. 629. — [3]) B. (1885) 18, 1902.

Nitroderivate des Py-γ-Phenylchinolins. Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf das Py-γ-Phenylchinolin bei 0° entstehen die salpetersauren Salze von drei isomeren Mononitroverbindungen neben einander. Die Trennung dieser drei, als α-, β- und γ-Verbindung bezeichneten Körper von einander geschieht folgendermaassen. Die durch Eingiessen der concentrirten salpetersauren Lösung in Wasser ausgeschiedenen Flocken werden in Alkohol gelöst und mit Ammoniak versetzt. Die α-Verbindung wird dadurch in krystallinischen Flocken ausgeschieden, während die β- und γ-Verbindung in Lösung bleiben. Die nach Eindampfen der alkoholischen Lösung gewonnenen weiteren Isomeren werden in die Sulfate übergeführt. Die β-Verbindung bildet ein schwer lösliches, zuerst auskrystallisirendes, schwefelsaures Salz, die γ-Verbindung ein zerfliessliches, leicht lösliches Sulfat. Aus beiden Salzen wird schliesslich die Nitroverbindung durch Ammoniak oder Natronlauge in Freiheit gesetzt. Alle drei Nitroverbindungen zeigen stark basischen Charakter (Königs und Nef[1]).

sog. α-Nitro-Py-γ-phenylchinolin, $NO_2 . C_6H_4 . C_9H_6N$. Schneeweisse, krystallinische Flocken. Schmelzpunkt 187°.

Schwer löslich in Alkohol. Stark basisch; die Salze werden durch Wasser nicht zersetzt.

sog. β-Nitro-Py-γ-phenylchinolin, $NO_2 . C_6H_4 . C_9H_6N$. Farblose Nadeln. Schmelzpunkt 117 bis 118°. Leicht löslich in Alkohol. Stark basisch.

Sulfat: Schwer lösliche Tafeln.

sog. γ-Nitro-Py-γ-phenylchinolin, $NO_2 . C_6H_4 . C_9H_6N$. Tafelförmige Krystalle. Schmelzpunkt 135°.

Leicht löslich in Alkohol. Stark basisch. Das schwefelsaure Salz ist leicht löslich.

Py-α-Metanitrophenyl-β-methylchinolin, $CH_3 . NO_2C_6H_4 . C_9H_5N$. Durch Condensation von Metanitro-α-methylzimmtaldehyd, $NO_2C_6H_4 . CH : C(CH_3)COH$, mit Anilin und Salzsäure bei 170 bis 180° erhalten (v. Miller und Kinkelin[2]).

Kleine Blättchen. Schmelzpunkt 145°.

$(C_{16}H_{12}O_2N_2 . HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Lange Nadeln.

Py-α-Paranitrophenyl-γ-methylchinolin (Nitroflavolin). Entsteht bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf das Py-α-Phenyl-γ-methylchinolin, $C_6H_5 . C_9H_5N . CH_3$, oder Flavolin [O. Fischer und Ch. Rudolph[3]), Besthorn und O. Fischer[4])].

---

[1]) B. (1887) 20, 622. — [2]) B. (1886) 19, 531. — [3]) B. (1882) 15, 1503. — [4]) B. (1883) 16, 68.

Gelbe Nadeln. Wird durch Zink und Eisessig zu der entsprechenden Amidoverbindung, dem Flavanilin (s. d.), reducirt. Der Nitrokörper wurde nicht weiter untersucht.

Amidoderivate der Phenylchinoline.

Amidophenylchinoline können erhalten werden durch Reduction der Nitrophenylchinoline. Ferner sind Amidophenylchinoline gewonnen worden durch Einwirkung von Sauerstoff auf (salzsaures) Chinolin und Anilin bei hoher Temperatur:

$$C_9H_7N + C_6H_5NH_2 + O = C_9H_6N.C_6H_4.NH_2 + H_2O.$$

Ebenso reagiren auch substituirte, z. B. Oxychinoline mit Anilin oder dessen Homologen, indem substituirte oder homologe Phenylchinoline erhalten werden.

Indessen kann bei der Einwirkung von Anilin auf Oxychinoline die Reaction auch so verlaufen, dass die Hydroxylgruppe des Oxychinolins in Form von Wasser abgespalten und ein sauerstofffreies Amidophenylchinolin gebildet wird. So entsteht z. B. bei der Einwirkung von Anilin auf B-3-Oxychinolin, $HO.C_9H_6N$, neben einander Py-α-Paraamidophenyl-B-3-oxychinolin, $NH_2.C_6H_4.C_9H_5N(OH)$ (nach der oben angegebenen Gleichung), und B-3-Amidophenylchinolin, $C_9H_6N.C_6H_4NH_2$:

$$C_9H_6N(OH) + C_6H_5NH_2 = C_9H_6N.C_6H_4.NH_2 + H_2O.$$

Ferner kann zur Synthese eines Amidophenylchinolins die Friedländer'sche Reaction (vgl. S. 237): Einwirkung eines aromatischen Orthoamidoketons auf ein anderes (gleichfalls amidirtes) aromatisches Keton benutzt werden. So entsteht bei der Einwirkung von Orthoamidoacetophenon und Paraamidoacetophenon auf einander (bei Gegenwart von Chlorzink) das Py-α-Paraamidophenyl-γ-methylchinolin oder Flavanilin:

$$o\,C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CO-CH_3 \\ NH_2 \end{matrix}\right. + \begin{matrix} CHH_2 \\ | \\ CO.C_6H_4NH_2\,p \end{matrix} = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C(CH_3)=CH \\ \quad\quad | \\ N=C.C_6H_4NH_2 \end{matrix}\right. + 2H_2O.$$

Diese Reaction erklärt es, dass auch beim Erhitzen von Orthoamidoacetophenon allein mit Chlorzink in kleiner Menge Flavanilin gebildet wird, indem die Orthoverbindung theilweise in die isomere Paraverbindung sich umlagert. Und ebenso ist es auch wahrscheinlich, dass die zeitweilig zur technischen Darstellung des Flavanilins verwandte (aber keine gute Ausbeute gebende) Reaction: Erhitzen von Acetanilid mit Chlorzink, darauf zurückzuführen ist, dass das Acetanilid, $C_6H_5NH.COCH_3$, zuerst in die beiden isomeren (o- und p-) Amidoacetophenone,

$C_6H_4<{NH_2 \atop (COCH_3)}$, umgelagert wird, die sich dann wie vorher mit einander vereinigen.

Die Amidophenylchinoline sind zweisäurige Basen, welche zwei Reihen von Salzen: einfach saure (oder basische), und zweifach saure (oder neutrale), zu bilden vermögen. Die ersteren Salze sind in der Regel gelb gefärbt und besitzen ein gewisses Färbevermögen; die letzteren sind farblos.

Die Amidophenylchinoline, die, soweit sie bisher dargestellt sind, sämmtlich die Amidogruppe in dem Phenylreste enthalten, zeigen die Eigenschaften aromatischer primärer Amine. So lassen sie sich diazotiren und dadurch in Oxyphenylchinoline überführen. Ferner werden sie beim Erhitzen mit Glycerin und Schwefelsäure in Dichinolyle umgewandelt.

I. Im Benzolkern substituirte Basen.

B-3-Amidophenylchinolin, $NH_2 . C_6H_4 . C_9H_6N$. Entsteht neben dem Py-α-Paraamidophenyl-B-3-oxychinolin, $NH_2 . C_6H_4 . C_9H_5N(OH)$, beim Erhitzen von salzsaurem B-3-Oxychinolin mit salzsaurem Anilin, Anilin und Platinasbest im Sauerstoffstrom auf 230 bis 235° (Weidel und v. Georgievics[1]).

Das Amidophenylchinolin wird von dem anderen Reactionsproducte durch Ausschütteln der alkalisch gemachten Lösung mit Aether getrennt, wodurch das Amidophenylchinolin gelöst wird.

Perlmutterglänzende, lichtgelbe, monokline Blättchen. Schmelzpunkt 182°. Fast unzersetzt flüchtig.

Die Lösung der Base in concentrirter Schwefelsäure wird auf Zusatz eines Nitrates oder von Salpetersäure anfänglich tief violett, dann dunkelblau gefärbt. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung entstehen neben einander B-3-Chinolinbenzcarbonsäure und α-Oxynicotinsäure.

Die Entstehung der α-Oxynicotinsäure zeigt, dass jedenfalls der Amidophenylrest nicht in den Pyridin-, sondern in den Benzolkern des Chinolins eingetreten ist, und die Entstehung der B-3-Chinolinbenzcarbonsäure macht es wahrscheinlich, dass dies in der B-3-Stellung des Chinolins erfolgt ist. Die Stellung der Amidogruppe ist unbekannt.

[1]) M. 9, 140 u. B. (1888) 21, R. 431.

II. Im Pyridinkern substituirte Basen.

Py-α-Metaamidophenylchinolin, $NH_2C_6H_4.C_9H_6N$. Durch Reduction des Py-α-Metanitrophenylchinolins mit Zinn und Salzsäure erhalten (v. Miller und Kinkelin[1]).

Lange, glänzende Nadeln. Schmelzpunt 120°. Bildet zwei Reihen von Salzen: farblose, neutrale und intensiv gelb gefärbte, basische, aus ersteren durch Einwirkung von Natriumacetat oder durch theilweise Neutralisation mit Ammoniak erhalten. Wird beim Erhitzen mit Glycerin und Schwefelsäure in zwei isomere Dichinolyle (s. d.) übergeführt.

$C_{15}H_{12}N_2.2HCl.PtCl_4$. Dunkelgelbes, krystallinisches Pulver. — $C_{15}H_{12}N_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Dicke, farblose Prismen.

Py-α-Paraamidophenylchinolin, $NH_2.C_6H_4.C_9H_6N$. Entsteht beim Erhitzen von salzsaurem Chinolin und Anilin [Claus und du Mosnil[2]), du Mesnil[3]), Jellinek[4])]; leichter noch bei gleichzeitigem Hinüberleiten von Sauerstoff über das auf 180° erhitzte Gemisch, neben einem (Py-α-B-4-) Dichinolyl (Weidel[5]). (Die Trennung beider Verbindungen gründet sich darauf, dass das salzsaure Py-α-Paraamidophenylchinolin zuerst aus den gemeinsamen Lösungen auskrystallisirt.)

Farblose, glänzende Krystallnadeln; beim Liegen an der Luft matt werdend und durch die Kohlensäure der Luft sich schwach röthlichgelb färbend. Schmelzpunkt 136,5° (Jellinek), 138° (uncorr.) (Weidel). Höher erhitzt, unzersetzt flüchtig.

Verbindet sich mit 1 Mol. Salzsäure zu einem gelb gefärbten Salze, das Färbevermögen besitzt. Das Salz mit 2 Mol. Salzsäure ist farblos (s. u.).

Giebt bei der Diazotirung ein Oxyphenylchinolin, $HO.C_6H_4.C_9H_6N$ (s. d.), das mit Zinkstaub destillirt Py-α-Phenylchinolin, $C_6H_5.C_9H_6N$, bildet, und durch Chromsäure in schwefelsaurer Lösung zu Chinaldinsäure, $COOH.C_9H_6N$, oxydirt wird (vgl. S. 478). Daraus folgt, dass in diesem Oxyphenylchinolin und somit auch in dem Paraamidophenylchinolin der substituirte Phenylrest in der Py-α-Stellung in dem Chinolinreste sich befindet. Da ferner das aus dem Py-α-Amidophenylchinolin erhaltene Py-α-Oxyphenylchinolin bei der Reduction eine Tetrahydroverbindung bildet, und aus dieser beim Schmelzen mit Aetzkali Paraoxybenzoësäure entsteht, so folgt hieraus die Parastellung der Hydroxylgruppe und ebenso auch der Amidogruppe in dem Oxy- bezw. Amidophenylchinolin (Weidel[6]).

Beim Erhitzen mit Glycerin, Schwefelsäure und Nitrobenzol giebt das Py-α-Paraamidophenylchinolin das Py-α-B-4-Dichinolyl (s. d.).

---

[1]) B. (1885) 18, 1904. — [2]) B. (1881) 14, 82 u. 1939. — [3]) Chem. News 43, 145. — [4]) M. 7, 351 u. B. (1886) 19, R. 754. — [5]) M. 8, 123 u. B. (1887) 20, R. 327. — [6]) M. 8, 132 ff.

Salze: $C_{15}H_{12}N_2 . 2HCl$. Feine, schwach seideglänzende Nadeln. — $C_{15}H_{12}N_2 . 2HCl . PtCl_4$. Schwach glänzende, gelbe Krystallblättchen. — $C_{15}H_{12}N_2 . CH_3J$. Rothgelbe, mikroskopische Nadeln. Schmelzpunkt 220° (Jellinek). — $C_{15}H_{11}N_2 . COCH_3$. Glänzende, rhombische Krystallblättchen. Schmelzpunkt 189° (Weidel[1]).

sog. α-Amido-Py-γ-phenylchinolin, $NH_2 . C_6H_4 . C_9H_6N$. Durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindung mittelst Zinn und Salzsäure erhalten (Königs und Nef[2]).

Farblose, glänzende Blättchen. Schmelzpunkt 150°. Unzersetzt flüchtig. Die ätherische Lösung zeigt blauviolette Fluorescenz. Bildet zwei Reihen von Salzen: einfach saure, die intensiv gelb gefärbt sind und starkes Färbevermögen besitzen, und zweifach saure, farblose Salze. Wird durch Diazotirung in ein Phenol übergeführt (s. d.). Giebt bei der Condensation mit Glycerin und Schwefelsäure ein Dichinolyl (s. d.).

sog. β-Amido-Py-γ-phenylchinolin, $NH_2C_6H_4 . C_9H_6N$. Durch Reduction des sog. β-Nitro-Py-γ-phenylchinolins mit Zinn und Salzsäure erhalten (Königs und Nef[3]).

Schwach gelbliche Prismen. Schmelzpunkt 198°. Unzersetzt flüchtig. Die ätherische Lösung zeigt blauviolette Fluorescenz. Bildet wie die α-Verbindung zwei Reihen von Salzen, von denen die einfach sauren intensiv gelb gefärbt sind und starkes Färbevermögen besitzen. Wird durch Diazotirung in ein Phenol übergeführt (s. d.). Giebt mit Glycerin, Schwefelsäure und Nitrobenzol erhitzt gleichfalls ein Dichinolyl (s. d.).

sog. γ-Amido-Py-γ-phenylchinolin. Nicht näher untersucht. Schmelzpunkt 115° (Königs und Nef[4]).

Homologe Amidophenylchinoline.

Die Homologie dieser Verbindungen kann entweder durch den Eintritt von Alkylgruppen in den Phenylrest oder in den Chinolinrest (und hier wieder entweder in den Benzol- oder in den Pyridinkern) bedingt sein. Es sind bisher nur wenige hierher gehörige Verbindungen bekannt. Bezüglich der Bildungsweisen vgl. S. 471 f.

I. Im Phenylreste alkylsubstituirte Basen.

Py-α-Paraamidometamethylphenylchinolin (Pseudoflavanilin), $NH_2 . CH_3 . C_6H_3 . C_9H_6N$. Bildet sich beim Erhitzen von Chinolin

[1]) M. 8, 126. — [2]) B. (1887) 20, 627. — [3]) Ibid. 628. — [4]) Ibid. 627.

und salzsaurem Orthotoluidin mit platinirtem Asbest im Sauerstoffstrom auf 180 bis 200° [Weidel[1]), Weidel und Bamberger[2])].

Nahezu farblose, haarförmige, biegsame Krystalle. Schmelzpunkt 112°. Nur unter vermindertem Druck (60 mm) unzersetzt destillirbar. Färbt sich durch die Einwirkung der Kohlensäure der Luft allmälig gelb. Bildet zwei Reihen von Salzen. Die Salze mit 1 Mol. Säure besitzen ein bedeutendes Färbevermögen. Wird durch Diazotirung in ein Phenol, das Pseudoflavenol, $HO.CH_3.C_6H_3.C_9H_6N$ (s. d.), übergeführt. Da dieses durch Oxydation mittelst Chromsäure in schwefelsaurer Lösung zu Chinaldinsäure oxydirt wird, so folgt daraus, dass der substituirte Phenylrest in die Py-α-Stellung des Chinolins eingetreten ist. Da ferner das Pseudoflavenol durch Zinn und Salzsäure zu einer Tetrahydrobase (s. d.) reducirt wird, und diese beim Schmelzen mit Aetzkali Paraoxybenzoësäure und α-Oxyisophtalsäure, $C_6H_3(COOH)_2(OH)$ (1 : 3 : 4), bildet, so ergiebt sich weiter, dass sich die Hydroxylgruppe im Pseudoflavenol, und weiter auch die Amidogruppe im Pseudoflavanilin in der Parastellung befindet. (Unbestimmt bleibt dann nur noch die Stellung der Methylgruppe in dem Phenylreste, deren Orthostellung zur Amidogruppe und deren Metastellung zu der Bindungsstelle der Phenyl- und Chinolinreste zwar feststeht; es sind aber zwei Metastellungen zur Bindungsstelle in dem Phenylreste vorhanden.)

$C_{16}H_{14}N_2.HCl + 2H_2O$. Röthlichgelbe Nadeln. — $C_{16}H_{14}N_2.2HCl$. Weisse, seideglänzende Nadeln. Leicht zersetzlich. — $C_{16}H_{14}N_2.2HCl.PtCl_4 + 3H_2O$. Lichtorangerothe Nadeln. — $C_{16}H_{13}N_2.CO.CH_3$. Schwach glänzende, farblose, dünne Blättchen. Schmelzpunkt 176 bis 177°.

II. Im Chinolinreste und zwar im Pyridinkern alkylsubstituirte Basen.

Py-α-Metaamidophenyl-β-methylchinolin, $NH_2C_6H_4.C_9H_5N.CH_3$. Durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindung mittelst Zinn und Salzsäure erhalten (v. Miller und Kinkelin[3]).

Prismen. Schmelzpunkt 115°.

Zweisäurige Base. Die neutralen Salze sind farblos, die basischen gelb gefärbt. Sie besitzen aber kein Färbevermögen.

$C_{16}H_{14}N_2.2HCl + 2H_2O$. Gelblich gefärbte, glänzende Prismen. — $C_{16}H_{14}N_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Orangefarbene, rautenförmige Täfelchen. (Entsteht in der Kälte.) — $C_{16}H_{14}N_2.2HCl.PtCl_4$. Hellgelbe Blättchen. (Bei höherer Temperatur sich bildend.)

Py-α-Paraamidophenyl-γ-methylchinolin (Flavanilin), $NH_2.C_6H_4.C_9H_5N.CH_3$. Entsteht beim Erhitzen von Acetanilid,

---

[1]) M. 8, 120 f. — [2]) M. 9, 99 ff. u. B. (1888) 21, R. 430 f. — [3]) B. (1886) 19. 533.

$C_6H_5NH.COCH_3$, mit Chlorzink auf 250 bis 270° [Ch. Rudolph[1]), O. Fischer und Ch. Rudolph[2]), E. Besthorn und O. Fischer[3])]. Ebenso auch beim Erhitzen aromatischer, acetylirter Amidocarbonsäuren (Acetylamidobenzoësäuren) (indem diese Kohlensäure verlieren), mit wasserentziehenden Mitteln[4]).

Bildet sich ferner beim Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Acetylchlorid (Besthorn und O. Fischer, a. a. O.) oder mit Essigsäureanhydrid auf 180 bis 200° (Baum[5]), sowie auch beim sechsstündigen Erhitzen von salzsaurem Acetanilid, $(C_6H_5NHCOCH_3)_2HCl$, auf 280° (Nölting und Weingärtner[6]). [Bei kürzerem Erhitzen entsteht Aethenyldiphenylamidin, $C_6H_5NH.C(CH_3):NC_6H_5$], und beim Erhitzen des Aethenyldiphenylamidins mit Chloracetyl und Chlorzink auf 260 bis 270° (Majert[7]).

Kann ferner auch in kleiner Menge gewonnen werden beim Erhitzen von Orthoamidoacetophenon, $NH_2C_6H_4COCH_3$ (indem dieses sich theilweise wohl in die isomere Paraverbindung umlagert), mit Chlorzink auf 230° (Besthorn und O. Fischer[8]), sowie glatter beim Erhitzen gleicher Molecüle von Orthoamidoacetophenon und Paraamidoacetophenon mit Chlorzink auf 90 bis 100° (O. Fischer[9]). (Verlauf der Reaction vgl. S. 471 f.)

Entsteht endlich auch beim Nitriren des Flavolins und Reduciren der so erhaltenen Nitroverbindung [O. Fischer und Rudolph[10]), Besthorn und O. Fischer[11])].

Zolllange, weisse Prismen. Schmelzpunkt 97°. Bei hoher Temperatur unzersetzt flüchtig. Färbt sich an der Luft schnell gelb. Bildet zwei Reihen von Salzen: einfach saure, gelb gefärbte, und zweifach saure, farblose. Wird durch salpetrige Säure in Flavenol, $HO.C_6H_4.C_9H_5NCH_3$ (s. d.), übergeführt. Giebt beim Erhitzen mit Glycerin, Schwefelsäure und Nitrobenzol ein Flavochinolin (Methyldichinolyl), $CH_3C_9H_5N.C_9H_6N$ (s. S. 458) (O. Fischer[12]).

Einfach salzsaures Salz (das Flavanilin des Handels): Orangerothes, krystallinisches Pulver. Färbt Seide gelb mit moosgrüner Fluorescenz. (Der Farbstoff findet gegenwärtig keine Verwendung mehr.) — $C_{16}H_{14}N_2.2HCl$. Farblose Nadeln. — $C_{16}H_{14}N_2.2HCl.PtCl_4$. Gelbe Krystalle. — $C_{16}H_{13}N_2C_2H_5HJ$. Rothe Nadeln.

---

1) B. (1882) 15, 1500. — 2) Ibid. 1500 ff.; vgl. auch O. Fischer, Ber. d. Bayer. Akad. 1885, 331; D. R.-P., Kl. 22, Nr. 19766 vom 10. December 1881 (erloschen April 1885). — 3) B. (1883) 16, 71. — 4) D. R.-P., Kl. 22, Nr. 21682 vom 6. April 1882 (Zusatzpatent zum Patent Nr. 19766). (Erloschen April 1885.) — 5) D. R.-P., Kl. 22, Nr. 27948 vom 3. Juli 1883 (erloschen November 1886). — 6) B. (1885) 18, 1340. — 7) D. R.-P., Kl. 22, Nr. 28323. — 8) B. (1883) 16, 73. — 9) B. (1886) 19, 1038. — 10) B. (1882) 15, 1503. — 11) B. (1883) 16, 68. — 12) B. (1886) 19, 1036.

Oxyderivate der Phenylchinoline.

Oxyphenylchinoline können erhalten werden durch Diazotirung von Amidophenylchinolinen. Bei dieser Reaction werden in einzelnen Fällen Dioxyphenylchinoline und Nitrooxyphenylchinoline als Nebenproducte gewonnen (vgl. z. B. das Py-α-Paraoxyphenylchinolin).

Oxyphenylchinoline entstehen ferner beim Erhitzen von Oxyphenylchinolincarbonsäuren, $HOC_6H_4 . C_9H_5N . COOH$, über ihren Schmelzpunkt, indem Kohlensäure abgespalten wird. In gleicher Weise können Methoxyphenylchinoline, $C_6H_5 . C_9H_5N(OCH_3)$, aus Methoxyphenylchinolincarbonsäuren gewonnen werden.

Die Oxyphenylchinoline zeigen die Eigenschaften von Basen und von Phenolen: sie bilden mit Säuren Salze, und sind andererseits in Alkalien löslich, aus welchen Lösungen sie durch Kohlensäure wieder ausgefällt werden. Bei der Destillation mit Zinkstaub werden sie zu Phenylchinolinen reducirt.

I. Im Phenylreste hydroxylirte Basen.

Py-α-Orthooxyphenylchinolin, $HO . C_6H_4 . C_9H_6N$. Durch Erhitzen der Py-α-Orthooxyphenylcinchoninsäure, $HO.C_6H_4.C_9H_5NCOOH$, über ihren Schmelzpunkt erhalten (Doebner [1]).

Hellgelbe Nadeln. Schmelzpunkt 115°.

$(C_{15}H_{11}ON.HCl)_2PtCl_4$. Hellgelbe Nadeln. — $C_{15}H_{11}ON . C_6H_2(NO_2)_3OH$. Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 184°.

Py-α-Metaoxyphenylchinolin, $HO.C_6H_4.C_9H_6N$. Durch Diazotirung des Metaamido-α-phenylchinolins erhalten (v. Miller und Kinkelin [2]).

Lange Nadeln. Schmelzpunkt 156°. In Säuren und fixen Alkalien mit gelber Farbe löslich. Giebt bei der Destillation mit Zinkstaub wieder Py-α-Phenylchinolin.

Py-α-Paraoxyphenylchinolin, $HO.C_6H_4.C_9H_6N$. Entsteht bei der Einwirkung von Kaliumnitrit auf die salzsaure Lösung des Py-α-Paraamidophenylchinolins, $NH_2 . C_6H_4 . C_9H_6N$, neben einem Py-α-Dioxyphenylchinolin (s. u.) und einem Nitro-Py-α-paraoxyphenylchinolin (s. u.). Das Dioxyphenylchinolin wird durch Ausschütteln der alkalischen Lösung mit Aether, worin es löslich ist, entfernt; die Nitroverbindung verbleibt in der Lösung, wenn das Paraoxyphenylchinolin durch Einleiten von

[1]) A. 249, 101. — [2]) B. (1885) 18, 1908.

Kohlensäure aus der alkalischen Lösung ausgefällt wird, und wird endlich auf Zusatz von Essigsäure ausgeschieden (Weidel[1]).

Farblose, feine, glanzlose, monokline Nadeln. Schmelzpunkt 237 bis 238°. Nur unter vermindertem Druck (62 mm) unzersetzt destillirbar.

Wird bei der Destillation mit Zinkstaub zu Py-α-Phenylchinolin, $C_6H_5 . C_9H_6N$, reducirt; giebt mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung oxydirt Chinaldinsäure. Hieraus folgt die Py-α-Stellung des substituirten Phenylrestes im Chinolin. Durch Zinn und Salzsäure wird dieses Oxyphenylchinolin zu einem Tetrahydrooxyphenylchinolin, $HO . C_6H_4 . C_9H_{10}N$, reducirt, das beim Schmelzen mit Aetzkali Paraoxybenzoësäure bildet. Daraus folgt die Parastellung der Hydroxylgruppe in diesem Oxyphenylchinolin.

$C_{15}H_{11}ON . HCl$. Citronengelbe, haarförmige Krystalle. — $(C_{15}H_{11}ON . HCl)_2PtCl_4$. Goldgelbe, schwach glänzende, dünne Blättchen. — $C_{15}H_{10}NOCOCH_3$. Perlmutterglänzende, farblose, rhombische Tafeln. Schmelzpunkt 123°.

sog. α-Py-γ-Phenolchinolin, $HO . C_6H_4 . C_9H_6N$. Durch Diazotirung des sog. α-Amido-Py-γ-phenylchinolins, $NH_2 . C_6H_4 . C_9H_6N$, erhalten (Königs und Nef[2]).

Platte Nadeln oder Prismen. Schmelzpunkt 243°. Unzersetzt flüchtig. In fixen Alkalien und in Säuren mit gelber Farbe löslich. Wird durch Chromsäure in schwefelsaurer Lösung zu Cinchoninsäure, $C_9H_6N . COOH$, oxydirt. Daraus folgt, dass die Hydroxylgruppe dieses Phenols, und mithin auch die Amido- und Nitrogruppe des entsprechenden Amido- und Nitrokörpers sich in dem Phenylreste befindet. Die nähere Stellung der Hydroxylgruppe ist noch unbekannt. Wird beim Schmelzen mit Aetzkali in ein nicht weiter untersuchtes Phenoloxychinolin übergeführt.

sog. β-Py-γ-Phenolchinolin, $HO . C_6H_4 . C_9H_6N$. Durch Diazotirung der entsprechenden Amidoverbindung erhalten (Königs und Nef[3]).

Körnige Krystalle. Schmelzpunkt 235°. Unzersetzt flüchtig. Schwach elektrisch. In fixen Alkalien und in Säuren mit gelber Farbe löslich. Wird durch Chromsäure in schwefelsaurer Lösung zu Cinchoninsäure oxydirt. Es befindet sich also auch in diesem Phenolchinolin die Hydroxylgruppe, und ebenso in dem entsprechenden Amido- und Nitrokörper die Amido- bezw. die Nitrogruppe, in dem Phenylreste. Die nähere Stellung ist unbekannt. Wird beim Schmelzen mit Aetzkali in ein Phenoloxychinolin, $HO . C_6H_4 . C_9H_5(OH)$, übergeführt (s. d.).

Diese Phenolchinoline zeigen in ihrem Verhalten eine grosse Aehnlichkeit mit dem aus dem Cinchonin gewonnenen Apocinchen und Homapocinchen.

[1]) M. 8, 130 und B. (1887) 20, R. 327. — [2]) B. (1887) 20, 629 f. — [3]) Ibid. 630.

II. Im Chinolinreste, und zwar im Benzolkern hydroxylirte Basen.

Die beiden hierher gehörigen Verbindungen sind nicht im freien Zustande, sondern nur in Form ihrer Methyläther bekannt.

Py-α-Phenyl-B-1-methoxychinolin, $C_6H_5 . C_9H_5(OCH_3)N$. Durch Erhitzen der Py-α-Phenyl-B-1-methoxycinchoninsäure, $C_6H_5 . C_9H_4(OCH_3)N . COOH$, über ihren Schmelzpunkt erhalten (Doebner[1]). Nicht erstarrendes, dickflüssiges Oel.

$(C_{16}H_{13}ON . HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe Nadeln.

Py-α-Phenyl-B-3-methoxychinolin, $C_6H_5 . C_9H_5(OCH_3)N$. Entsteht beim Erhitzen der Py-α-Phenylchininsäure, $C_6H_5 . C_9H_4(OCH_3)N . COOH$, auf hohe Temperatur (Doebner[2]).

Farblose Blättchen. Schmelzpunkt 133°.

$C_{16}H_{13}ON . HCl$. Farblose, lange Nadeln. — $(C_{16}H_{13}ON . HCl)_2PtCl_4$. Hellgelbe Nadeln. — Pikrat: Lange, hellgelbe Nadeln. Schmelzpunkt 205°.

III. Im Chinolinreste, und zwar im Pyridinkern hydroxylirte Basen.

Es ist nur eine hierher gehörige Base bekannt.

Py-α-Phenyl-γ-oxychinolin, $C_6H_5 . C_9H_5N(OH)$. Entsteht beim Erhitzen der Py-α-Phenyl-γ-oxychinolin-β-carbonsäure, $C_6H_5 . C_9H_4N(OH)COOH$, über ihren Schmelzpunkt, unter Kohlensäureabspaltung (Just[3]), sowie auch beim Erhitzen des Py-α-Phenyl-γ-oxychinolin-β-carbonsäureäthylesters, $C_6H_5 . C_9H_4N(OH)COOC_2H_5$, mit concentrirter Salzsäure (Just[4]). Bildet sich ferner auch beim Erhitzen des β-Phenylamidophenylacrylsäureesters, $C_6H_5 . NH . C . (C_6H_5) : CH . COOC_2H_5$ (aus Benzoylessigester und Anilin), auf 250° (Conrad und Limpach[5]), sowie durch Condensation des Benzoylessiganilides, $C_6H_5COCH_2CONHC_6H_5$, beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure (Knorr[6]).

Farblose Blättchen. Schmelzpunkt 253°. Fast unzersetzt destillirbar. Gleichzeitig basisch und sauer. Geht bei der Destillation mit Zinkstaub in Py-α-Phenylchinolin über.

---

[1]) A. **249**, 108. — [2]) Ibid. 106. — [3]) B. (1885) **18**, 2634 u. B. (1886) **19**, 1466. — [4]) Ibid. 1464. — [5]) B. (1888) **21**, 521. — [6]) A. **245**, 376.

Oxyderivate der homologen Phenylchinoline.

Diese Verbindungen werden in gleicher Weise wie die Oxyphenylchinoline: aus den Amidophenylchinolinen durch Diazotirung, und aus den Oxyphenylchinolincarbonsäuren durch Abspaltung von Kohlensäure gewonnen. Sie zeigen die gleichen Eigenschaften wie die Oxyphenylchinoline.

Py-α-Paraoxymetamethylphenylchinolin (Pseudoflavenol), $HO.CH_3.C_6H_3.C_9H_6N$. Entsteht bei der Einwirkung von Kaliumnitrit auf die salzsaure Lösung des Pseudoflavanilins, neben einem Oxypseudoflavenol, $(HO)_2.CH_3.C_6H_2.C_9H_6N$ (s. d.), und einem Nitropseudoflavenol, $NO_2.HO.CH_3.C_6H_2.C_9H_6N$ (s. d.). [Die Trennung der drei Verbindungen geschieht ebenso, wie die der entsprechenden aus dem Py-α-Paraamidophenylchinolin (s. S. 477) erhaltenen Verbindungen] (Weidel und Bamberger[1]).

Kleine, farblose, glänzende, rhombische Blättchen. Schmelzpunkt 195 bis 196°. Wird durch Chromsäure in schwefelsaurer Lösung zu Chinaldinsäure oxydirt. Daraus folgt die Py-α-Stellung des substituirten Phenylrestes in dem Chinolin. Bei der Destillation mit Zinkstaub entsteht eine neue Base, das Pseudoflavolin, $C_{16}H_{11}N$ (s. d.), neben Chinolin und Orthokresol. Durch Zinn und Salzsäure wird das Pseudoflavenol zu einem nicht näher untersuchten Hydropseudoflavenol reducirt, das mit Aetzkali geschmolzen α-Oxyisophtalsäure, $C_6H_3(COOH)_2(OH)$ (1 : 3 : 4), und Paraoxybenzoësäure bildet. Hieraus folgt, dass die Hydroxylgruppe des Pseudoflavenols in dem Phenylreste die Parastellung einnimmt, während die Methylgruppe sich in einer der beiden Metastellungen (zur Bindungsstelle des Phenyl- und Chinolinrestes) befindet (vgl. auch beim Pseudoflavanilin).

$C_{16}H_{13}ON.HCl + 2H_2O$. Lichtcitronengelbe, feine, verfilzte Nadeln. — $(C_{16}H_{13}ON.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelbe, feine Nadeln. — $C_{16}H_{12}NOCOCH_3$. Farblose, glasglänzende, monokline Tafeln. Schmelzpunkt 106°.

Py-α-Paraoxyphenyl-γ-methylchinolin (Flavenol), $HO.C_6H_4.C_9H_5N.CH_3$. Entsteht bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf die salzsaure oder schwefelsaure Lösung des Flavanilins, $NH_2.C_6H_4.C_9H_5N.CH_3$ [O. Fischer und Rudolph[2]), Besthorn und O. Fischer[3])].

Farblose, prächtig irisirende Blättchen. Schmelzpunkt 238°. Sublimirt unzersetzt in glänzenden Blättchen. Besitzt basischen und sauren Charakter. Bildet beim Erhitzen mit Zinkstaub Flavolin, $C_6H_5.C_9H_5N.CH_3$ (s. d.).

---

[1]) M. 9, 104 u. B. (1888) 21, R. 431. — [2]) B. (1882) 15, 1502. — [3]) B. (1883) 16, 69.

Wird durch Kaliumpermanganat zunächst zu Lepidincarbonsäure, $COOH.C_9H_5NCH_3$ (s. S. 383), oxydirt. Bei weiterer Einwirkung des Oxydationsmittels entsteht Picolintricarbonsäure, $CH_3.C_5HN(COOH)_3$ (s. S. 150), und Pyridintetracarbonsäure, $C_5HN(COOH)_4$ (s. S. 146), [Besthorn und O. Fischer[1]), O. Fischer und Täuber[2])].

Acetylflavenol, $C_{16}H_{12}NOCOCH_3$. Nadeln oder Blättchen. Schmelzpunkt 128° [O. Fischer und Rudolph[3]), Besthorn und O. Fischer[4])].

Py-α-Phenyl-γ-oxyparatoluchinolin, $C_6H_5C_9H_4N(CH_3)(OH)$. Entsteht beim Erhitzen der Py-α-Phenyl-γ-oxyparatoluchinolin-β-carbonsäure, $C_6H_5.C_9H_3N(CH_3)(OH)COOH$, über ihren Schmelzpunkt, sowie auch beim Erhitzen des Aethylesters dieser Säure mit Salzsäure auf 150° (Just[5])).

Glänzende Blättchen. Schmelzpunkt 291°. Zeigt basische und saure Eigenschaften.

Dioxyphenylchinoline.

Dioxyphenylchinoline können gewonnen werden durch Diazotirung von Amidooxyphenylchinolinen. Sie entstehen auch als Nebenproducte bei der Diazotirung von Amidophenylchinolinen, sowie ferner beim Schmelzen von Oxyphenylchinolinen mit Aetzkali.

Py-α-Dioxyphenylchinolin, $(HO)_2C_6H_3.C_9H_6N$. Entsteht als Nebenproduct bei der Diazotirung des Py-α-Paraamidophenylchinolins (vgl. beim Py-α-Paraoxyphenylchinolin) (Weidel[6]).

Prächtig glänzende, farblose, prismatische Nadeln. Schmelzpunkt 114°. In Kalilauge nicht löslich (!). Giebt bei der Destillation mit Zinkstaub Py-α-Phenylchinolin. Wird durch Chromsäure zu Chinaldinsäure oxydirt. Hieraus folgt, dass der substituirte Phenylrest in der Py-α-Stellung des Chinolins sich befindet, und weiter, dass beide Hydroxylgruppen in den Phenylrest eingetreten sind. Die eine Hydroxylgruppe befindet sich, wie dies aus der Entstehung dieser Verbindung zu schliessen ist, in der Parastellung; die Stellung der zweiten Hydroxylgruppe aber ist unbekannt.

Py-α-Metaoxyphenyl-B-3-methoxychinolin, $HO.C_6H_4.C_9H_5N(OCH_3)$. Durch Diazotirung des Py-α-Metaamidophenyl-B-3-methoxychinolins, $NH_2.C_6H_4.C_9H_5N(OCH_3)$, erhalten (v. Miller und Kinkelin[7]).

---

[1]) B. (1883) 16, 70. — [2]) B. (1884) 17, 2925 ff. — [3]) B. (1882) 15, 1503. — [4]) B. (1883) 16, 69. — [5]) B. (1886) 19, 1542. — [6]) M. 8, 127 und B. (1887) 20, R. 327. — [7]) B. (1887) 20, 1922.

Blättchen. Schmelzpunkt 188°.

Die verdünnte schwefelsaure Lösung zeigt beim Versetzen mit Chlorwasser, Hinzufügen von wenig Natronlauge und von Ammoniak die dem Chinin eigene, eigenthümlich dunkle Grünfärbung.

Py-α-Paraoxyphenyl-B-3-oxychinolin, $HO.C_6H_4.C_9H_5N(OH)$. Durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf die salzsaure Lösung des Py-α-Paraamidophenyl-B-3-oxychinolins, $NH_2.C_6H_4.C_9H_5N(OH)$, erhalten (Weidel und Georgievics[1]).

Glanzlose, gelblichweisse, wollige Masse (haarfeine Nadeln). Schmelzpunkt 247°. Wird bei der Destillation mit Zinkstaub in Py-α-Phenylchinolin übergeführt. Daraus folgt die Py-α-Stellung des substituirten Phenylrestes. Giebt beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure ein nicht weiter untersuchtes Hydroproduct, das beim Schmelzen mit Aetzkali Paraoxybenzoësäure bildet. Hieraus folgt, dass die Hydroxylgruppe des Phenylrestes sich in der Parastellung zu der Bindungsstelle des Phenyl- und Chinolinrestes befindet.

Sog. β-Py-γ-Phenoloxychinolin, $HO.C_6H_4.C_9H_5N(OH)$. Beim Schmelzen des sog. β-Py-γ-Phenolchinolins, $HO.C_6H_4.C_9H_6N$, mit Aetzkali erhalten (Königs und Nef[2]).

Schwach gelbliche Nadeln. Schmelzpunkt 305°. Zum Theil unzersetzt sublimirbar. Nicht mehr basisch. Enthält wahrscheinlich die bei der Kalischmelze eingeführte Hydroxylgruppe in der Py-α-Stellung des Chinolinrestes (vgl. die Bildung der Py-α-Oxycinchoninsäure, S. 377).

Py-α-Dioxymetamethylphenylchinolin (Oxypseudoflavenol), $(HO)_2.CH_3.C_6H_2.C_9H_6N$. Als Nebenproduct bei der Diazotirung des Pseudoflavanilins erhalten (s. beim Pseudoflavenol) (Weidel und Bamberger[3]).

Farblose, glänzende Blättchen. Schmelzpunkt 89°.

Nitrooxyphenylchinoline.

Nitrooxyphenylchinoline sind als Nebenproducte bei der Diazotirung von Amidophenylchinolinen erhalten worden. Ein Nitrophenylmethoxychinolin ist ferner erhalten worden durch Einwirkung von Metanitrozimmtaldehyd, Paraanisidin und Salzsäure auf einander:

[1]) M. 9, 150 und B. (1888) 21, R. 431. — [2]) B. (1887) 20, 632. — [3]) M. 9, 107 u. B. (1888) 21, R. 430 f.

$$p(CH_3O)C_6H_3\begin{cases}H \\ NH_2\end{cases} + \begin{matrix} OHC \\ \quad CH \\ \| \\ CH.C_6H_4NO_2m \end{matrix}$$

$$= p(CH_3O)C_6H_3\begin{cases}CH-CH \\ \quad | \\ N\cdots C.C_6H_4NO_2\,m\end{cases} + H_2O + H_2$$

(vgl. S. 240 f.).

Durch Reduction werden die Nitrooxyphenylchinoline in die entsprechenden Amidoverbindungen übergeführt. Sie sind im Uebrigen nur wenig untersucht.

Nitro-Py-α-Paraoxyphenylchinolin, $HO.NO_2.C_6H_3.C_9H_6N$. Bildet sich als Nebenproduct bei der Diazotirung des Py-α-Paraamidophenylchinolins (vgl. beim Py-α-Paraoxyphenylchinolin) (Weidel[1]).

Citronengelbe, mikroskopische Krystallblättchen. Schmelzpunkt 151°. In Alkalien löslich.

Py-α-Metanitrophenyl-B-3-methoxychinolin, $NO_2C_6H_4.C_9H_5N(OCH_3)$. Entsteht beim Erhitzen von Metanitrozimmtaldehyd, Paraanisidin, $CH_3O.C_6H_4NH_2$, und Salzsäure auf 160° (v. Miller und Kinkelin[2]).

Glänzende, gelbliche Nadeln. Schmelzpunkt 130°. Die Salze der Base werden durch Wasser zersetzt.

Nitro-Py-α-paraoxymetamethylphenylchinolin (Nitropseudoflavenol), $NO_2.HO.CH_3.C_6H_2.C_9H_6N$. Entsteht als Nebenproduct bei der Diazotirung des Pseudoflavanilins (s. beim Pseudoflavenol) (Weidel und Bamberger[3]).

Kleine, seideglänzende Nadeln. Schmelzpunkt 160°.

Amidooxyphenylchinoline.

Ein Amidooxyphenylchinolin ist durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindung gewonnen worden. Ein zweites Amidooxyphenylchinolin entsteht bei der Einwirkung von Sauerstoff auf ein Gemisch von salzsaurem B-3-Oxychinolin und Anilin bei hoher Temperatur:

$$C_9H_6N(OH) + C_6H_5NH_2 + O = C_9H_5N(OH).C_6H_4NH_2 + H_2O.$$

[Daneben entsteht auch B-3-Amidophenylchinolin:

$$C_9H_6N(OH) + C_6H_5NH_2 = C_9H_6N.C_6H_4NH_2 + H_2O,$$

vgl. S. 472.]

---

[1]) M. 8, 127 u. 138 u. B. (1887) 20, R. 327. — [2]) B. (1887) 20, 1919. — [3]) M. 9, 107 u. B. (1888) 21, R. 430 f.

Die Amidooxyphenylchinoline sind zweisäurige Basen und gleichzeitig Phenole. Durch Diazotirung können sie in Dioxyphenylchinoline übergeführt werden.

Py-α-Metaamidophenyl-B-3-methoxychinolin, $NH_2 . C_6H_4 . C_9H_5N(OCH_3)$. Durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindung (s. d.) mittelst Zinnchlorür in alkoholischer Lösung erhalten (v. Miller und Kinkelin[1]).

Farblose, irisirende Nadeln. Schmelzpunkt 127°. Bildet drei Reihen von Salzen: basische, neutrale und saure. Die neutralen Salze sind gelb gefärbt, in Wasser mit intensiv gelber Farbe löslich (unter theilweiser Bildung basischer Salze); die Lösungen der Salze in Säuren (mit Ausnahme der Halogenwasserstoffsäuren) aber sind farblos, mit schöner, blaugrüner Fluorescenz. Giebt beim Erhitzen mit Glycerin. Schwefelsäure und Orthonitrophenol zwei isomere Paramethoxydichinolyle (s. S. 455).

$C_{16}H_{14}ON_2 . 2HCl + H_2O$. Glänzende gelbe Prismen. — $C_{16}H_{14}ON_2 . 2HCl . PtCl_4 + H_2O$. Dünne, glänzende Prismen. — $C_{16}H_{14}ON_2 . H_2SO_4 + 2H_2O$. Gelbe Nädelchen.

Py-α-Paraamidophenyl-B-3-oxychinolin, $NH_2 . C_6H_4 . C_9H_5N(OH)$. Bildet sich beim Erhitzen von salzsaurem B-3-Oxychinolin mit salzsaurem Anilin, Anilin und Platinasbest im Sauerstoffstrome auf 230 bis 235°, neben einem B-3-Amidophenylchinolin [die Trennung beider Reactionsproducte siehe beim B-3-Amidophenylchinolin, s. S. 472 (Weidel und v. Georgievics[2])].

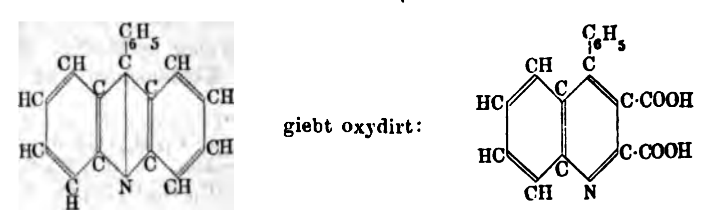
Lichteigelbe, feine, glanzlose Nadeln. Schmelzpunkt 294° (uncorr.). In den neutralen Lösungsmitteln nur wenig löslich. Leicht löslich in verdünnten Säuren und Alkalien. Wird bei der Einwirkung von Kaliumnitrit auf die salzsaure Lösung in Py-α-Paraoxyphenyl-B-3-oxychinolin, $HO . C_6H_4 . C_9H_5N(OH)$, übergeführt (s. S. 482). Da dieses bei der Destillation mit Zinkstaub Py-α-Phenylchinolin bildet, so folgt daraus, dass der Amidophenylrest in die Py-α-Stellung des Chinolins eingetreten ist. Da ferner das durch Reduction des Py-α-Oxyphenyl-B-3-oxychinolins entstehende Hydroproduct beim Schmelzen mit Aetzkali Paraoxybenzoësäure bildet, so ergiebt sich, dass in diesem Phenol die in dem Phenylreste befindliche Hydroxylgruppe die Parastellung einnimmt; und das Gleiche gilt dann auch für die Amidogruppe des Py-α-Paraamidophenyl-B-3-oxychinolins.

$C_{15}H_{12}ON_2 . HCl + \frac{1}{2}H_2O$. Kleine, glänzende, dunkelrothe Krystallkörner. — $(C_{15}H_{12}ON_2)_2 . H_2SO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Kleine, schwach glänzende, morgenrothe Nadeln. — $C_{15}H_{10}N_2(OCOCH_3)(COCH_3)$. Nahezu farblose, glänzende rhombische Blättchen.

[1]) B. (1887) 20, 1920. — [2]) M. 9, 146 u. B. (1888) 21, R. 431.

Phenylchinolincarbonsäuren.

Phenylchinolincarbonsäuren können wie die Chinolincarbonsäuren durch Oxydation homologer Phenylchinoline, z. B. des Py-γ-Phenylchinaldins, gewonnen werden. Zweckmässig wird in diesem Falle das Phtalon des Phenylchinaldins der Oxydation unterworfen. Ferner entsteht bei der Oxydation eines Phenylacridins zunächst eine Phenylchinolindicarbonsäure:



ms-Phenylacridin — Py-γ-Phenylchinolindicarbonsäure

Diese zweibasische Säure spaltet aber leicht Kohlensäure ab und geht in die einbasische Py-γ-Phenylchinolin-β-carbonsäure, $C_6H_5 . C_9H_5N . COOH$, über, die daher stets gleichzeitig bei der Oxydation des Phenylacridins gewonnen wird.

Eine Phenylchinolincarbonsäure ist ferner durch Condensation von Benzaldehyd mit Brenztraubensäure und Anilin (auch die Toluidine und homologe, aromatische Aldehyde reagiren ebenso) gewonnen worden:

$$C_6H_4\begin{cases} H \\ NH_2 \end{cases} + \begin{matrix} COOH \\ | \\ CO-CHH_2 \\ OCHC_6H_5 \end{matrix} = C_6H_4\begin{cases} \overset{\displaystyle COOH}{\overset{|}{C}}=CH \\ \quad | \\ N=C.C_6H_5 \end{cases} + 2H_2O + H_2$$

(vgl. S. 241); und dieselbe entsteht auch durch Vereinigung von Acetophenon mit Isatinsäure:

$$C_6H_4\begin{cases} \overset{\displaystyle COOH}{\overset{|}{C}}O \\ NH_2 \end{cases} + \begin{matrix} CHH_2 \\ | \\ CO.C_6H_5 \end{matrix} = C_6H_4\begin{cases} \overset{\displaystyle COOH}{\overset{|}{C}}=CH \\ \quad | \\ N=C.C_6H_5 \end{cases} + 2H_2O,$$

während Desoxybenzoïn, $C_6H_5CH_2.COC_6H_5$, und Isatinsäure die Py-α-β-Diphenylcinchoninsäure bilden:

$$C_6H_4\begin{cases} \overset{\displaystyle COOH}{\overset{|}{C}}O \\ NH_2 \end{cases} + \begin{matrix} CH_2.C_6H_5 \\ | \\ CO\ .C_6H_5 \end{matrix} = C_6H_4\begin{cases} \overset{\displaystyle COOH}{\overset{|}{C}}=C.C_6H_5 \\ \quad | \\ N=C.C_6H_5 \end{cases} + 2H_2O.$$

Die Phenylchinolincarbonsäuren besitzen saure und basische Eigenschaften. Bei der Destillation mit Kalk gehen sie in Phenylchinoline über.

Py-α-Phenyl-γ-chinolincarbonsäure (Py-α-Phenylcinchoninsäure), $C_6H_5 . C_9H_5N.COOH$. Durch Condensation von Benzaldehyd mit Brenztraubensäure und Anilin in alkoholischer Lösung erhalten (Doebner und Gieseke[1]).

Entsteht ferner auch bei der Einwirkung von Acetophenon, $C_6H_5COCH_3$, und Isatinsäure, $NH_2C_6H_4COCOOH$, in alkoholisch-alkalischer Lösung auf einander (Pfitzinger[2]).

Farblose Nadeln. Schmelzpunkt 202 bis 203° (Doebner und Gieseke), 208 bis 209° (Pfitzinger). Giebt mit Säuren und mit Basen gelbe Salze. Die Salze mit Säuren sind wenig beständig. Zerfällt bei der Destillation für sich oder mit Kalk in Kohlensäure und Py-α-Phenylchinolin, $C_6H_5 . C_9H_6N$ (s. d.).

$(C_{16}H_{11}O_2N . HCl)_2PtCl_4$. Ziegelrothe Nadeln. — $C_{16}H_{10}O_2NAg$. Weisse Flocken. — $(C_{16}H_{10}O_2N)_2Cu + H_2O$. Grüne Flocken. — $(C_{16}H_{10}O_2N)_2Pb + H_2O$. Gelblicher, flockiger Niederschlag. — $(C_{16}H_{10}O_2N)_2Zn + H_2O$. Weisse Flocken.

Py-γ-Phenylchinolin-α-carbonsäure (Py-γ-Phenylchinaldinsäure), $C_6H_5C_9H_5N.COOH$. Bildet sich durch Oxydation des Phtalons des Py-γ-Phenylchinaldins mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung (Königs und Nef[3]).

Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 171°. Schwer löslich in allen neutralen Lösungsmitteln. Verbindet sich mit Säuren und mit Basen zu Salzen. Geht beim Erhitzen auf 180 bis 190° in Py-γ-Phenylchinolin über (s. d.).

Py-γ-Phenylchinolin-β-carbonsäure, $C_6H_5C_9H_5NCOOH$. Bildet sich neben einer Phenylchinolindicarbonsäure bei der Oxydation des Phenylacridins, $C_6H_5 . C_{13}H_8N$, mit Kaliumpermanganat in salzsaurer Lösung (Claus und Nicolaysen[4]).

Noch nicht näher untersucht.

$Ba(C_{16}H_{10}O_2N)_2 + 6H_2O$. Leicht lösliche Nadeln.

Phenylchinolindicarbonsäure, $C_6H_5 . C_9H_4N(COOH)_2$. Entsteht bei der Oxydation des Phenylacridins, $C_6H_5 . C_{13}H_8N$, mit Kaliumpermanganat in schwach salzsaurer Lösung neben einer Phenylchinolinmonocarbonsäure und anderen, noch nicht weiter untersuchten Säuren (Claus und Nicolaysen[5]).

Glänzende Nadeln. Schmelzpunkt 200 bis 215°.

$Ba(C_{17}H_9O_4N) + 4H_2O$. Glänzende Nadeln. Schwer löslich.

[1]) B. (1887) 20, 280; A. 242, 290 u. B. (1888) 21, R. 13. — [2]) J. pr. Ch. 38, 583. — [3]) B. (1886) 19, 2428. — [4]) B. (1885) 18, 2708. — [5]) Ibid. 2707.

Homologe Phenylchinolincarbonsäuren.

B-1-Methyl-Py-α-phenylcinchoninsäure, $CH_3 C_6 H_5 C_9 H_4 NCOOH$. Durch Condensation von Benzaldehyd, Brenztraubensäure und Orthotoluidin in alkoholischer Lösung erhalten (Doebner und Gieseke [1]).

Kleine, gelbliche Krystalle. Schmelzpunkt 245°. Wird durch Destillation mit Natronkalk in B-1-Methyl-Py-α-phenylchinolin, $CH_3 . C_6 H_5 C_9 H_5 N$ (s. d.), übergeführt.

$C_{17} H_{12} O_2 N Ag + H_2 O$. Feine, weisse Nadeln. — $(C_{17} H_{12} O_2 N)_2 Cu + H_2 O$. Grüne Flocken.

B-3-Methyl-Py-α-phenylcinchoninsäure, $CH_3 . C_6 H_5 . C_9 H_4 N . COOH$. Bildet sich bei der Einwirkung von Benzaldehyd, Brenztraubensäure und Paratoluidin in alkoholischer Lösung auf einander (Doebner und Gieseke [2]).

Derbe, gelbliche Nadeln. Schmelzpunkt 228°. Bildet bei der Destillation mit Natronkalk unter Abspaltung von Kohlensäureanhydrid B-3-Methyl-Py-α-phenylchinolin, $CH_3 . C_6 H_5 . C_9 H_5 N$ (s. d.).

$(C_{17} H_{13} O_2 N . HCl)_2 PtCl_4$. Goldgelbe Nadeln. — $C_{17} H_{12} O_2 N Ag$. Weisse Flocken. — $(C_{17} H_{12} O_2 N)_2 Cu$. Grüne Flocken. — $(C_{17} H_{12} O_2 N)_2 Pb$. Gelbe Flocken.

Py-α-Paraisopropylphenylcinchoninsäure, $(CH_3)_2 CH . C_6 H_4 . C_9 H_5 NCOOH$. Entsteht bei der Einwirkung von Cuminol, $(CH_3)_2 CH . C_6 H_4 CHO$, Brenztraubensäure und Anilin in alkoholischer Lösung auf einander (Doebner [3]).

Hellgelbe Blättchen. Schmelzpunkt 201°. Spaltet sich beim Erhitzen mit Natronkalk in Kohlensäure und Py-α-Paraisopropylphenylchinolin.

$C_{19} H_{16} O_2 N Ag$. Weisses Pulver.

Py-α-β-Diphenylcinchoninsäure, $(C_6 H_5)_2 C_9 H_4 NCOOH$. Bildet sich durch Condensation von Desoxybenzoïn, $C_6 H_5 CH_2 COC_6 H_5$, mit Isatinsäure, $NH_2 C_6 H_4 COCOOH$, in alkoholisch-alkalischer Lösung (Pfitzinger [4]).

Mattweisse Nadeln. Schmelzpunkt 191°.

---

[1]) A. **242**, 298. — [2]) Ibid. 296. — [3]) A. **249**, 102. — [4]) J. pr. Ch. **38**, 583.

Oxyphenylchinolincarbonsäuren.

Auch zur Gewinnung dieser Verbindungen können ähnliche Reactionen dienen, wie sie zur Darstellung der Chinolinbasen allgemein anwendbar sind. So entsteht eine im Phenylreste hydroxylirte Base durch Condensation von Salicylaldehyd, $HO.C_6H_4.CHO$, mit Brenztraubensäure und Anilin:

$$C_6H_4\begin{cases}H \\ NH_2\end{cases} \; \begin{matrix}COOH \\ | \\ CO \\ \diagdown CHH_2\end{matrix} + OCH.C_6H_4OH = C_6H_4\begin{cases}\begin{matrix}COOH \\ | \\ C{=}CH\end{matrix} \\ \quad | \\ N{=}C.C_6H_4OH\end{cases} + 2H_2O + H_2.$$

Wird andererseits Benzaldehyd mit Brenztraubensäure und Ortho- oder Paraanisidin zusammengebracht, so entsteht eine im Benzolreste des Chinolins methoxylirte Phenylchinolincarbonsäure:

$$CH_3O.C_6H_3\begin{cases}H \\ NH_2\end{cases} \; \begin{matrix}COOH \\ | \\ CO \\ \diagdown CHH_2\end{matrix} + OCH.C_6H_5 = CH_3O.C_6H_3\begin{cases}\begin{matrix}COOH \\ | \\ C{=}CH\end{matrix} \\ \quad \| \\ N{=}C.H_6H_5\end{cases}$$

$$+ 2H_2O + H_2.$$

Endlich bilden die durch Einwirkung von Benzanilidimidchlorid, $C_6H_5N{=}C.Cl.C_6H_5$ (oder Homologer), auf Natriummalonsäureester entstehenden Verbindungen beim höheren Erhitzen Aethylester von Oxyphenylchinolincarbonsäuren:

$$C_6H_4\begin{cases}H \quad \begin{matrix}COOC_2H_5 \\ | \\ CH.COOC_2H_5\end{matrix} \\ \qquad | \\ N:C.C_6H_5\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}\begin{matrix}OH \\ | \\ C{=}C.COOC_2H_5\end{matrix} \\ \quad | \\ N{=}C.C_6H_5\end{cases} + C_2H_5OH.$$

Anilbenzenylmalonsäureester

Die Oxyphenylchinolincarbonsäuren zeigen saure und basische Eigenschaften. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur (über ihren Schmelzpunkt) spalten sie Kohlensäure ab und gehen in Oxyphenylchinoline über.

Py-α-Orthooxyphenylcinchoninsäure, $OH.C_6H_4.C_9H_5N.COOH$. Entsteht bei der Einwirkung von Salicylaldehyd, Brenztraubensäure und Anilin in alkoholischer Lösung auf einander (**Doebner**[1]).

[1]) A. 249, 99.

Braungelbe Nadeln. Schmelzpunkt 238°. Spaltet beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt Kohlensäure ab und bildet Py-α-Orthooxyphenylchinolin, $HO.C_6H_4.C_9H_6N$.

$(C_{16}H_{11}O_3N.HCl)_2PtCl_4$. Goldgelbe Nadeln. — $C_{16}H_{10}O_3NAg$. Hellgelber Niederschlag.

Py-α-Phenyl-B-1-methoxycinchoninsäure, $C_6H_5.C_9H_4(OCH_3)N.COOH$. Bildet sich bei der Einwirkung von Benzaldehyd, Brenztraubensäure und Orthoanisidin, $CH_3O.C_6H_4.NH_2$, in alkoholischer Lösung auf einander (Doebner[1]).

Citronengelbe Nadeln. Schmelzpunkt 216°. Die alkoholische Lösung zeigt schwach grüne Fluorescenz. In Mineralsäuren mit intensiv gelber Farbe löslich, auf Zusatz von Alkali verschwindend. Wird beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in Kohlensäure und Py-α-Phenyl-B-1-methoxychinolin, $C_6H_5.C_9H_5(OCH_3)N$, gespalten.

$(C_{17}H_{13}O_3N.HCl)_2PtCl_4$. Gelbe Nadeln. — $C_{17}H_{12}O_3NAg$. Weisses Pulver. — $(C_{17}H_{12}O_3N)_2Pb + H_2O$. Weisser Niederschlag.

Py-α-Phenyl-B-3-methoxycinchoninsäure oder Py-α-Phenylchininsäure, $C_6H_5.C_9H_4(OCH_3)N.COOH$. Durch Condensation von Benzaldehyd, Brenztraubensäure und Paraanisidin, $CH_3O.C_6H_4.NH_2$, in alkoholischer Lösung erhalten (Doebner[2]).

Gelbe Krystalle oder farblose, glänzende Nadeln. Schmelzpunkt 237°. Die alkoholische Lösung zeigt prachtvoll blaue Fluorescenz, auf Zusatz von Salzsäure verschwindend, und durch Alkalien wieder hervorgerufen.

Zerfällt beim Erhitzen auf höhere Temperatur in Kohlensäure und Py-α-Phenyl-B-3-methoxychinolin, $C_6H_5.C_9H_5(OCH_3)N$ (s. d.).

$(C_{17}H_{13}O_3N.HCl)_2PtCl_4$. Orangerothe Krystalle. — $C_{17}H_{12}O_3NAg$. Weisser Niederschlag.

Py-α-Phenyl-γ-oxychinolin-β-carbonsäure, $C_6H_5.C_9H_4N(OH)COOH$. Wird erhalten durch Verseifung des Aethyläthers der Säure (s. d.) (Just[3]).

Krystalle. Schmelzpunkt 232°. Spaltet beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Kohlensäure ab und geht in Py-α-Phenyl-γ-oxychinolin, $C_6H_5.C_9H_5N(OH)$ (s. d.) über.

$Ca(C_{16}H_{10}NO_3)_2$. Zarte, schneeweisse Nadeln. — $AgC_{16}H_{10}NO_3$. Weisser Niederschlag. Zerfällt beim Erhitzen im Wasserstoffstrome glatt in Kohlensäure, Py-α-Phenyl-γ-oxychinolin und Silber.

Py-α-Phenyl-γ-oxychinolin-β-carbonsäureäthylester, $C_6H_5.C_9H_4N(OH)COOC_2H_5$. Wird synthetisch erhalten durch Einwirkung von Benzanilidimidchlorid, $C_6H_5N:C.Cl.C_6H_5$, auf Natriummalonsäureester, $COOC_2H_5.CHNa.COOC_2H_5$, und weiteres Erhitzen

[1]) A. 249, 107. — [2]) Ibid. 104 u. B. (1889) 22, R. 23. — [3]) B. (1886) 19, 1462 f.

des so gewonnenen Anilbenzenylmalonsäureesters (Schmelzpunkt 75°), $C_6H_5N:C(C_6H_5).CH(COOC_2H_5)_2$, auf 150° (Just[1]).

Farblose Krystalle. Schmelzpunkt 262°. Wird beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure sofort in Py-α-Phenyl-γ-oxychinolin übergeführt (Just[2]).

Py-α-Phenyl-γ-oxyorthotoluchinolin-β-carbonsäureäthylester, $C_6H_5.C_9H_3N(CH_3)(OH)(COOC_2H_5)$. Entsteht beim Erhitzen des Condensationsproductes zwischen Benzoylorthotoluididimidchlorid und Natriummalonsäureester (Just und Werner[3]).

Krystalle. Schmelzpunkt 208,5°.

Py-α-Phenyl-γ-oxyparatoluchinolin-β-carbonsäure, $C_6H_5.C_9H_3N(CH_3)(OH)COOH$. Entsteht durch Verseifung des entsprechenden Aethylesters (s. d.) (Just[4]).

Feine, weisse Nadeln. Schmilzt beim Erhitzen auf 250°, unter Abgabe von Kohlensäure, und geht in das Py-α-Phenyl-γ-oxyparatoluchinolin, $C_6H_5.C_9H_5N(OH)$ (s. d.), über. Zeigt saure und basische Eigenschaften.

Py-α-Phenyl-γ-oxyparatoluchinolin-β-carbonsäureäthylester, $C_6H_5.C_9H_3N(CH_3)(OH)COOC_2H_5$. Entsteht beim Erhitzen des Paratolilbenzenylmalonsäureesters, $CH_3.C_6H_4.N:C(C_6H_5).CH(COOC_2H_5)$ (aus Benzoylparatoluididimidchlorid und Natriummalonsäureester), auf 160° (Just[5]).

Farblose, feine, lange Nadeln. Schmelzpunkt 236°. Wird beim Erhitzen mit Salzsäure in das Py-α-Phenyl-γ-oxyparatoluchinolin, $C_6H_5.C_9H_4N(CH_3)(OH)$ (s. S. 481), übergeführt.

Tetrahydrophenylchinoline.

Die wenigen bisher dargestellten Tetrahydrophenylchinolinverbindungen sind durch Reduction der entsprechenden Phenylchinoline mit Zinn und Salzsäure gewonnen worden und zur Zeit wenig untersucht.

Tetrahydro-B-3-phenylchinolin, $C_6H_5.C_9H_{10}N$. Entsteht bei der Reduction des B-3-Phenylchinolins mittelst Zinn und Salzsäure (La Coste und Sorger[6]).

Weisser Niederschlag; sehr wenig beständig.

$C_6H_5.C_9H_{10}N.HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$. Lange, farblose Nadeln. Bei 190° weich werdend; Schmelzpunkt 204°. — $C_6H_5.C_9H_{10}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$. Feine, gelbe Nädelchen. Schmelzpunkt 165°. — $C_6H_5.C_9H_9N.NO$. Derbe, gelbe Krystalle. Schmelzpunkt 111 bis 112°. — $C_6H_5.C_9H_9N.COCH_3$. Seide-

[1]) B. (1885) 18, 2632; D. R.-P. Kl. 22, Nr. 33497 vom 21. Februar 1885. — [2]) B. (1886) 19, 1464. — [3]) Ibid. 1545. — [4]) Ibid. 1543. — [5]) Ibid. 1541 f. — [6]) A. 230, 19 ff. u. B. (1885) 18, R. 628.

glänzende, farblose Nadeln. Schmelzpunkt 99 bis 100°. — $C_6H_5 . C_9H_9N . COC_6H_5$. Weisse, glänzende Tafeln. Schmelzpunkt 137°.

N-Methyltetrahydro-B-3-phenylchinolin, $C_6H_5C_9H_9NCH_3$. Das salzsaure Salz der Base entsteht bei der Reduction des B-3-Phenylchinolinmethylchlorides mit Zinn und Salzsäure (La Coste und Sorger[1]).

Farbloses Pulver.

$C_6H_5 . C_9H_9NCH_3 . HCl$. Nadeln. — $C_6H_5C_9H_9NCH_3 . HJ$. Krystalle. — $C_6H_5C_9H_9NCH_3 . C_6H_2(NO_2)_3 . OH$. Gelbe Nadeln oder Blättchen. Schmelzpunkt 147°. — $C_6H_5C_9H_9NCH_3 . CH_3J + H_2O$. Gelbe Blättchen. Schmelzpunkt 194 bis 195°.

Tetrahydro-Py-α-phenylchinolin, $C_6H_5C_9H_{10}N$. Entsteht bei der Reduction des Py-α-Phenylchinolins, $C_9H_6N . C_6H_5$, mit Zinn und Salzsäure (Doebner und v. Miller[2]).

Farbloses, zähflüssiges Oel. Siedepunkt 341 bis 344°.

$C_{15}H_{15}N . HCl$. Feine Nadeln. — $C_{15}H_{14}N . NO$. Zähflüssiges, gelbes Oel.

Tetrahydrometanitro-α-phenylchinolin, $NO_2C_6H_4 . C_9H_{10}N$. Entsteht als Nebenproduct bei der Darstellung des Metanitro-α-phenylchinolins aus Metanitrozimmtaldehyd, Anilin und Salzsäure (v. Miller und Kinkelin[3]).

Hellgelbe Täfelchen. Schmelzpunkt 100 bis 101°.

Nitrosoverbindung: Farblose Nädelchen. Schmelzpunkt 71°.

Tetrahydrometaamido-α-phenylchinolin, $NH_2 . C_6H_4 . C_9H_{10}N$. Durch Reduction des Tetrahydrometanitro-α-phenylchinolins mit Zinn und Salzsäure erhalten (v. Miller und Kinkelin[4]).

Nicht ohne Zersetzung flüchtiger Syrup.

$C_9H_{10}N . C_6H_4NH_2 . 2HCl$. Röthliche, monokline Täfelchen.

Tetrahydro-Py-α-paraoxyphenylchinolin, $HO . C_6H_4 . C_9H_{10}N$. Durch Behandeln des Py-α-Paraoxyphenylchinolins, $HO . C_6H_4 . C_9H_6N$, mit Zinn und Salzsäure erhalten (Weidel[5]).

Bisher nicht krystallisirt erhalten, und daher im freien Zustande nicht weiter untersucht.

$C_{15}H_{15}ON . HCl$. Weisse, glasglänzende, prismatische Krystalle. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid intensiv blutrothe Färbung. Salpetersäure färbt die Lösung anfangs rothviolett, dann schlägt die Farbe in Braunroth um. Giebt beim Schmelzen mit Aetzkali Paraoxybenzoësäure. Daraus folgt die Parastellung der Hydroxylgruppe.

Tetrahydro-Py-α-metaamidophenyl-B-3-methoxychinolin, $NH_2 . C_6H_4 . C_9H_9N(OCH_3)$. Bildet sich bei der Reduction des Py-α-Metaamidophenyl-B-3-methoxychinolins, $NH_2 . C_6H_4C_9H_5N(OCH_3)$, mit Zinn und Salzsäure (v. Miller und Kinkelin[6]).

---

[1]) A. 230, 24 u. B. (1885) 18, R. 629. — [2]) B. (1886) 19, 1198. — [3]) B. (1885) 18, 1905. — [4]) Ibid. 1907. — [5]) M. 8, 134 u. B. (1887) 20, R. 327. — [6]) B. (1887) 20, 1921.

Krystallinisch. Schmelzpunkt 87°. Eisenchlorid ruft in stark saurer Lösung eine rothbraune, dann dunkelgrüne Färbung hervor.

$C_{16}H_{18}ON_2 . 2HCl$. Tafelförmige Krystalle.

Tetrahydro-Py-α-metaoxyphenyl-B-3-methoxychinolin, $HO.C_6H_4.C_9H_9N(OCH_3)$. Entsteht bei der Reduction des Py-α-Metaoxyphenyl-B-3-methoxychinolins, $HO.C_6H_4.C_9H_5N(OCH_3)$, mit Zinn und alkoholischer Salzsäure (v. Miller und Kinkelin [1]).

Schiefe Täfelchen. Schmelzpunkt 110 bis 111°.

$C_{16}H_{17}O_2N . HCl$. Farblose Blätter. Giebt mit Eisenchlorid (ähnlich dem Thallin, s. d.) eine intensiv grüne Färbung.

Tetrahydro-Py-α-metaamidophenyl-β-methylchinolin. Bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf das Py-α-Metaamidophenyl-β-methylchinolin bei Wasserbadtemperatur entsteht eine Hydrobase, die weder selbst, noch in Form von Salzen krystallisirt erhalten werden konnte. Dahingegen bildet das Rohproduct beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid ein Diacetat, $C_{16}H_{16}N_2(COCH_3)_2$. Farblose, dünne Prismen. Schmelzpunkt 178° (v. Miller und Kinkelin [2]).

Phenylchinolinverbindungen von der Formel $C_9H_6N.C_xH_y.C_6H_5$ und deren Derivate.

Während bei den im Vorstehenden beschriebenen Phenylchinolinverbindungen der Phenylrest (bezw. ein substituirter Phenylrest) unmittelbar in den Chinolinrest eingetreten war, sind in den nachfolgend aufgeführten Verbindungen der Phenyl- und der Chinolinrest durch eine Gruppe $-C_xH_y-$ von einander getrennt.

Verbindungen von solcher Zusammensetzung können

1) erhalten werden durch Erhitzen einer homologen Chinolinbase — Chinaldin oder Lepidin — mit irgend einem aromatischen Aldehyde, bei Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels, z. B. Chlorzink oder Kaliumbisulfat:

$$C_9H_6N.CH_3 + OCH.C_6H_5 = C_9H_6NCH:CH.C_6H_5 + H_2O.$$

Indem statt des Benzaldehydes substituirte (nitrirte oder Oxy-) Aldehyde der Umsetzung unterworfen werden, können Derivate der so entstehenden Basen erhalten werden. (Bei der Einwirkung des Paranitrobenzaldehydes auf Chinaldin entsteht zunächst das Paranitrobenzylidenhydroxychinaldin, $C_9H_6N.CH_2.CHOH.C_6H_4NO_2$.)

2) Eine hierher gehörige Säure, die Py-α-Cinnamenylchinolin-γ-carbonsäure, kann synthetisch durch Condensation eines ungesättigten aromatischen Aldehydes, des Zimmtaldehydes, $C_6H_5CH:CH.CHO$, mit Brenztraubensäure und Anilin gewonnen werden:

[1]) B. (1887) 20, 1923. — [2]) B. (1886) 19, 535.

$$C_6H_4\begin{cases}H\\NH_2\end{cases} + \begin{matrix}COOH\\|\\CO\diagdown CHH_2\end{matrix} OCHCH:CH.C_6H_5 = C_6H_4\begin{cases}\begin{matrix}COOH\\|\\C{=}CH\end{matrix}\\ \quad |\\ N{=}C.CH:CH.C_6H_5\end{cases}$$

$$+ 2H_2O + H_2.$$

Die auf solche Weise entstehenden ungesättigten oder Benzylidenverbindungen werden beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor zu gesättigten Verbindungen — Benzylchinolinbasen — reducirt.

Das aus Benzaldehyd und Chinaldin erhaltene Benzylidenchinaldin, $C_9H_6N.CH:CH.C_6H_5$, ist bereits an früherer Stelle (S. 254) beschrieben worden.

Benzylidenlepidin, $C_9H_6NCH:CH.C_6H_5$. Bildet sich beim Erhitzen von Lepidin mit Benzaldehyd und Chlorzink auf 180° (Doebner und v. Miller[1]).

Grosse Krystalle. Schmelzpunkt 92°. Wird bei längerem Erhitzen mit Chromsäure und Eisessig zu Cinchoninsäure oxydirt (Heymann und Königs[2]).

Metanitrobenzylidenchinaldin. Entsteht beim Erhitzen von Chinaldin mit Metanitrobenzaldehyd und Kaliumbisulfat (Wallach und Wüsten[3]).

Farblose Nadeln. Schmelzpunkt 154 bis 155°.

Paranitrobenzylidenchinaldin, $C_9H_6N.CH:CH.C_6H_4NO_2$. Entsteht unter Wasserabspaltung beim Erhitzen des Paranitrobenzylidenhydroxychinaldins, $C_9H_6NCH_2.CHOH.C_6H_4NO_2$, mit Essigsäureanhydrid (Bulach[4]).

Gelbe, warzenförmig vereinigte Nadeln. Schmelzpunkt 164 bis 165°.

Paranitrobenzylidenchinaldindibromid, $C_9H_6N.CHBr.CHBr.C_6H_4NO_2$. Goldgelbe, seideglänzende, verfilzte Nadeln. Schmelzpunkt 276° (von 230° an sich bräunend) (Bulach[5]).

Metanitrobenzylidenlepidin, $C_9H_6N.CH:CH.C_6H_4NO_2$. Durch Condensation von Lepidin mit Metanitrobenzaldehyd bei Gegenwart von Kaliumbisulfat erhalten (Heymann und Königs[6]).

Schwach grünlichgelb gefärbte, feine Nädelchen. Schmelzpunkt 131 bis 132°.

Paraamidobenzylidenchinaldin, $C_9H_6N.CH:CH.C_6H_4.NH_2$. Entsteht durch Reduction des Paranitrobenzylidenchinaldins, $C_9H_6N.CH:CH.C_6H_4NO_2$, mit Zinn und Salzsäure, sowie in gleicher

---

[1]) B. (1885) 18, 1646. — [2]) B. (1888) 21, 2172. — [3]) B. (1883) 16, 2009. — [4]) B. (1887) 20, 2047. — [5]) B. (1889) 22, 285. — [6]) B. (1888) 21, 1429 und 2172.

Weise auch aus dem Paranitrobenzylidenhydroxychinaldin, $C_9H_6NCH_2.CHOH.C_6H_4NO_2$ (Bulach[1]).

Goldgelbe, lange Nadeln, an der Luft sich röthend. Schmelzpunkt 171 bis 173°. Geht durch Diazotirung und Kochen mit Wasser in die entsprechende Oxyverbindung über (s. d.).

$C_{17}H_{13}N_2.COCH_3$. Gelbe, tafelförmige, monokline Krystalle. Schmelzpunkt 194°.

Metaamidobenzylidenlepidin, $C_9H_6N.CH:CH.C_6H_4NH_2$. Bildet sich bei der Reduction des Metanitrobenzylidenlepidins, $C_9H_6NCH:CH.C_6H_4NO_2$, mit Zinnchlorür und Salzsäure (Heymann und Königs[2]).

Goldglänzende Nadeln oder Blättchen. Schmelzpunkt 141°.

Orthooxybenzylidenchinaldin. Bildet sich durch Erhitzen von Chinaldin mit Orthooxybenzaldehyd und Kaliumbisulfat (Wallach und Wüsten[3]).

Gelbe Blättchen. Schmelzpunkt 209 bis 210°.

Paraoxybenzylidenchinaldin, $C_9H_6N.CH:CH.C_6H_4OH$. Durch Diazotirung und Kochen mit Wasser aus dem Paraamidobenzylidenchinaldin, $C_9H_6NCH:CH.C_6H_4NH_2$, erhalten (Bulach[4]). Entsteht auch durch Condensation des Paraoxybenzaldehydes mit Chinaldin (Bulach[4]).

Gelbe Blättchen. Schmelzpunkt 254 bis 255°.

Orthooxybenzylidenlepidin, $C_9H_6N.CH:CH.C_6H_4OH$. Durch Erhitzen von Lepidin, $C_9H_6NCH_3$, mit Orthooxybenzaldehyd, $HO.C_6H_4CHO$, und Kaliumbisulfat auf 150 bis 160° erhalten (Heymann und Königs[5]).

Feine, gelbe Krystalle. Schmelzpunkt 215°.

Metaoxybenzylidenlepidin, $C_9H_6N.CH:CH.C_6H_4OH$. Durch Diazotirung des Metaamidobenzylidenlepidins gewonnen (Heymann und Königs[6]).

Bräunlichgelbe, lanzettförmige Krystalle. Schmelzpunkt 254 bis 255°.

Paraoxybenzylidenlepidin, $C_9H_6N.CH:CH.C_6H_4OH$. Entsteht beim Erhitzen von Lepidin, $C_9H_6NCH_3$, mit Paraoxybenzaldehyd, $HO.C_6H_4CHO$, und Kaliumbisulfat auf 150 bis 160° (Heymann und Königs[7]).

Gelbe Nädelchen oder Prismen. Schmelzpunkt 248 bis 249°. Wird durch Behandeln mit Jodwasserstoffsäure, Phosphor und Eisessig in das Paraoxybenzyllepidin, $C_9H_6N.CH_2.CH_2.C_6H_4OH$ (s. d.), übergeführt.

Py-α-Cinnamenylchinolin-γ-carbonsäure (Py-α-Cinnamenylcinchoninsäure oder Benzylidenchinaldin-γ-carbonsäure), $C_6H_5.CH:CH.C_9H_5N.COOH$. Bildet sich durch Condensation von Zimmt-

[1]) B. (1889) 22, 285. — [2]) B. (1888) 21, 2169 f. — [3]) B. (1883) 16, 2009. — [4]) B. (1889) 22, 286; vgl. auch Wallach und Wüsten, B. (1883) 16, 2009. — [5]) B. (1888) 21, 1429 u. 2172. — [6]) B. (1888) 21, 2170. — [7]) Ibid. 1427 u. 2172.

aldehyd, Brenztraubensäure und Anilin beim Erhitzen der alkoholischen Lösung auf dem Wasserbade (Doebner und Peters [1]). [In ätherischer Lösung, in der Kälte, scheidet sich bei der Einwirkung der genannten Reagentien auf einander neben der Säure ein indifferenter Körper von der Formel $C_{24}H_{20}N_2O$ (gelbliche Nadeln, Schmelzpunkt 194°) aus, der noch nicht weiter untersucht ist.] Entsteht ferner auch durch Erhitzen von Py-α-Methylcinchoninsäure, $C_9H_5N(COOH)CH_3$, mit Benzaldehyd und Chlorzink (Doebner und Peters [2]).

Gelbe, glänzende Nadeln. Schmelzpunkt 295° (unter Zersetzung). Die Lösung der Säure in Salzsäure zeigt grüne Fluorescenz. Zerfällt bei der Destillation in Kohlensäure und Py-α-Cinnamenylchinolin oder Benzylidenchinaldin, $C_6H_5CH:CH.C_9H_6N$. Wird durch Oxydation mittelst Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung in Py-α-γ-Chinolindicarbonsäure, $C_9H_5N(COOH)_2$, übergeführt (vgl. S. 389).

$Mg(C_{18}H_{12}O_2N)_2$. Seideglänzende, gelbe Nadeln. — $AgC_{18}H_{12}O_2N$. Weisse Nadeln.

Benzylchinaldin, $C_9H_6NCH_2CH_2C_6H_5$. Entsteht durch Reduction des Benzylidenchinaldins, $C_9H_6NCH:CH.C_6H_5$, mit Jodwasserstoffsäure, Phosphor und Eisessig (Heymann und W. Königs [3]).

Farblose Krystalle. Schmelzpunkt 30°. Siedet, vorsichtig erhitzt, oberhalb 350° fast unzersetzt (Heymann und Königs [4]).

Pikrat: Hellgelbe Prismen. Schmelzpunkt 130°.

Paranitrobenzylidenhydroxychinaldin, $C_9H_6N.CH_2.CHOH.C_6H_4NO_2$. Entsteht durch Condensation gleicher Molecüle Chinaldin und Paranitrobenzaldehyd beim Erhitzen auf 120° (Bulach [5]).

Weisse, seideglänzende Nadeln. Schmelzpunkt 160°. Spaltet beim Erhitzen mit wasserentziehenden Mitteln, z. B. mit Essigsäureanhydrid, Wasser ab, und bildet Paranitrobenzylidenchinaldin, $C_9H_6NCH:CH.C_6H_4NO_2$ (s. d.).

$C_{17}H_{14}N_2O_3.HNO_3$. Weisse Nadeln. — $(C_{17}H_{14}N_2O_3.HCl)_2PtCl_4$. Ziegelrother, krystallinischer Niederschlag.

Benzyllepidin, $C_9H_6NCH_2CH_2C_6H_5$. Durch Reduction des Benzylidenlepidins mit Jodwasserstoffsäure, Phosphor und Eisessig erhalten (Heymann und Königs [6]).

Schöne Krystalle. Schmelzpunkt 100 bis 101°. Siedet oberhalb 350° fast unzersetzt (Heymann und Königs [7]).

Orthooxybenzyllepidin, $C_9H_6N.CH_2CH_2.C_6H_4OH$. Durch Reduction des Orthooxybenzylidenlepidins, $C_9H_6NCH:CH.C_6H_4OH$, mit Jodwasserstoff, Phosphor und Eisessig gewonnen (Heymann und Königs [8]).

Farblose Nädelchen. Schmelzpunkt 180 bis 181°. Zerfällt beim

---

[1]) B. (1889) 22, 3006 ff. — [2]) Ibid. 3009. — [3]) B. (1888) 21, 1426. — [4]) Ibid. 2171. — [5]) B. (1887) 20, 2046. — [6]) B. (1888) 21, 1427. — [7]) Ibid. 2172. — [8]) Ibid. 2168.

Schmelzen mit Aetzkali in Salicylsäure und ein nicht näher untersuchtes Chinolinderivat.

Metaoxybenzyllepidin, $C_9H_6N.CH_2.CH_2.C_6H_4OH$. Entsteht bei der Reduction des Metaoxybenzylidenlepidins mit Jodwasserstoffsäure, Phosphor und Eisessig (Heymann und Königs[1]).

Schwach gelblich gefärbte Prismen. Schmelzpunkt 209°. Wird beim Schmelzen mit Aetzkali in Metaoxybenzoësäure gespalten.

Paraoxybenzyllepidin, $C_9H_6N.CH_2.CH_2.C_6H_4OH$. Bildet sich bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure, Phosphor und Eisessig auf das Paraoxybenzylidenlepidin, $C_9H_6N.CH:CH.C_6H_4OH$ (Heymann und Königs[2]).

Farblose, durchsichtige, rhombische Prismen. Schmelzpunkt 175 bis 176°. In verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe löslich. Zeigt wie die Isomeren grosse Aehnlichkeit in seinem ganzen Verhalten mit dem Homapocinchen, $C_{17}H_{14}NOH$, einem Abbauproducte des Cinchonins. Wird durch schmelzendes Aetzkali in Paraoxybenzoësäure gespalten.

Bromwasserstoffsaures Salz: Schmelzpunkt 250°.

Zu den Phenylchinolinverbindungen gehört endlich auch noch ein durch Erhitzen des Amidotriphenylmethans mit Glycerin und Schwefelsäure erhaltener Körper, das Diphenylchinolylmethan, $C_9H_6N.CH(C_6H_5)_2$.

Diphenylchinolylmethan, $HC(C_6H_5)_2.C_9H_6N$. Entsteht beim Erhitzen von schwefelsaurem Amidotriphenylmethan, $HC(C_6H_5)_2.C_6H_4NH_2$, mit Glycerin, Nitrobenzol und Schwefelsäure (O. Fischer und Fränkel[3]).

Schöne, farblose, prismatische Krystalle. Schmelzpunkt 103 bis 104°. Stark basisch.

$(C_{22}H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbrothe Blättchen.

Furfurchinoline.

Im Anschlusse an die Phenylchinoline seien noch einige Verbindungen erwähnt, in welchen ein Chinolinrest mit einem Furfurreste, C_4H_3O—, in Verbindung getreten ist. Diese Verbindungen können durch ähnliche Reactionen, wie die Phenylverbindungen, gewonnen werden, indem statt des Benzaldehydes oder anderer aromatischer Aldehyde das Furfurol, $C_4H_3O.CHO$, z. B. mit Brenztraubensäure und Anilin oder mit Chinaldin condensirt wird (s. u.).

Py-α-Furfurchinolin, $C_4H_3O.C_9H_6N$. Entsteht beim Erhitzen der Py-α-Furfurcinchoninsäure, $C_4H_3O.C_9H_5N.COOH$, über ihren Schmelzpunkt, unter Abspaltung von Kohlensäure (Doebner[4]).

Zimmtartig riechende, lange Nadeln. Schmelzpunkt 92°.

---

[1]) B. (1888) 21, 2171. — [2]) Ibid. 1428 u. 2172. — [3]) B. (1886) 19, 749. — [4]) A. 242, 287 u. B. (1888) 21, R. 13.

$(C_{13}H_9ON.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Hellgelbe Nadeln. — $C_{13}H_9ON.HCl.AuCl_3$. Citronengelbe Nadeln. — $(C_{13}H_9ON)_2H_2Cr_2O_7$. Orangerothe Nädelchen. — **Pikrat**: Schmelzpunkt 186°.

Py-α-Furfurcinchoninsäure, $C_4H_3O.C_9H_5N.COOH$. Bildet sich durch Condensation von Furfurol, Brenztraubensäure und Anilin in alkoholischer Lösung (Doebner[1]). (In ätherischer Lösung entsteht eine neutrale Verbindung, $C_{20}H_{16}O_2N_2$, derbe Nadeln. Schmelzpunkt 185°.)

Grüngelbe Nadeln. Schmelzpunkt 210 bis 215° (unter Zersetzung). Zerfällt beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in Kohlensäure und Py-α-Furfurchinolin, $C_4H_3O.C_9H_5N.COOH$ (s. d.).

$AgC_{14}H_8O_3N$. Flocken. — $(C_{14}H_9O_3N.HCl)_2PtCl_4$. Orangerothe Nadeln. — $(C_{14}H_9O_3N)_2AuCl_3$. Citronengelbe Nadeln.

Py-α-Furfurvinylchinaldin, $C_4H_3O.CH:CH.C_9H_6N$. Bildet sich beim Erhitzen von Chinaldin mit Furfurol, $C_4H_3O.CHO$, und Chlorzink auf dem Wasserbade (Srpek[2]).

Rhombische Tafeln.

$C_{15}H_{11}ON.HCl$. Kleine, gelbe Nadeln. — $(C_{15}H_{11}ON.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Krystalle. — $C_{15}H_{11}ON.H_2SO_4 + H_2O$. Kleine, morgenrothe Nadeln. — $C_{15}H_{11}ON.HNO_3$. Kleine, das Licht stark brechende Nadeln. — $C_{15}H_{11}ON.C_6H_2(NO_2)_3OH$. Gelbe Nadeln.

Phenanthroline, $C_{12}H_8N_2$.

Die Phenanthroline (Phenanthrolin und Pseudophenanthrolin) werden nach der Skraup'schen Methode synthetisch erhalten beim Erhitzen der aromatischen Diamine, $C_6H_4(NH_2)_2$, mit Glycerin und Schwefelsäure, indem jede der beiden Amidogruppen zur Entstehung eines Pyridinkernes Veranlassung giebt. Sie entstehen ferner auf gleiche Weise aus den Nitranilinen, $C_6H_4(NO_2)(NH_2)$, sowie aus Amidochinolin, $C_9H_6N.NH_2$. Wird jedoch das Metanitranilin mit Glycerin und Schwefelsäure erhitzt, unter Hinzufügen eines Oxydationsmittels, z. B. Pikrinsäure, so entsteht kein Phenanthrolin, sondern B-2-Nitrochinolin, $NO_2.C_9H_6N$ (vgl. S. 293) (Claus und Stiebel[3]). Endlich können die Phenanthrolincarbonsäuren, $C_{12}H_7N_2.COOH$, unter Abspaltung von Kohlensäure in Phenanthrolin übergeführt werden.

Wird ein homologes, aromatisches Diamin der Skraup'schen Synthese unterworfen, so entsteht ein homologes Phenanthrolin. Die Bildung des Phenanthrolins aus dem Metaphenylendiamin kann in doppelter Weise geschehen; die hier entstehende Base kann eine der beiden folgenden Formeln besitzen:

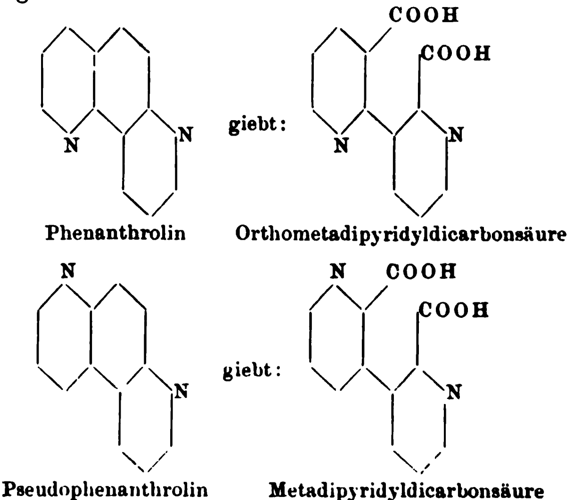
[1]) A. 242, 285 u. B. (1888) 21, R. 13. — [2]) B. (1887) 20, 2044. — [3]) Ibid. 1381 u. 3095.

1 oder 2

In gleicher Weise kann zunächst auch die Bildung des Pseudophenanthrolins aus dem Paraphenylendiamin in doppelter Weise gedeutet werden:

1 oder 2

Die ersteren Formeln würden der Zusammensetzung des Phenanthrens, die beiden anderen Formeln aber derjenigen des Anthracens entsprechen. In gleicher Weise nun aber wie das Phenanthren durch Oxydation in eine zweibasische Säure mit der gleichen Anzahl von Kohlenstoffatomen, die Diphensäure, übergeführt werden kann, so wandeln sich auch die Phenanthroline bei der Oxydation in zweibasische Säuren, die Dipyridyldicarbonsäuren, $C_{10}H_6N_2(COOH)_2$, um, welche noch die gleiche Anzahl von Kohlenstoffatomen wie die Phenanthroline selbst besitzen. Die Bildung dieser Säuren ist aber nur verständlich, wenn man die ersteren Formeln zu Grunde legt:



Phenanthrolin Orthometadipyridyldicarbonsäure

Pseudophenanthrolin Metadipyridyldicarbonsäure

Aus diesen Dipyridyldicarbonsäuren können dann unter Abspaltung von Kohlensäure weiter Dipyridyle, $C_5H_4N . C_5H_4N$, erhalten werden (s. S. 218 f.).

Die homologen Phenanthroline werden bei der Oxydation in Phenanthrolincarbonsäuren übergeführt.

Die Phenanthroline sind starke zweisäurige Basen.

I. Phenanthrolin und Derivate.

Phenanthrolin, $C_{12}H_8N_2$. Entsteht beim Erhitzen von m-Phenylendiamin, m-Dinitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure (Skraup und Vortmann[1]), oder beim Erhitzen von m-Nitranilin, Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure (La Coste[2]).

Ferner wird es auch erhalten beim Erhitzen von B-4-Amidochinolin, $C_9H_6(NH_2)N$, mit Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure (Skraup[3]), und endlich bildet es sich beim Erhitzen der Phenanthrolincarbonsäure, $C_{12}H_7N_2 . COOH$, mit Kalk (Skraup und Fischer[4]), sowie ebenso aus der Py-α-Phenanthrolincarbonsäure (Gerdeissen[5]).

Vierseitige Tafeln von eigenthümlichem Geruch. Schmelzpunkt 78 bis 78,5°. Siedepunkt über 360°. Zieht aus feuchter Luft Wasser an und geht in ein Hydrat, $C_{12}H_8N_2 + 2H_2O$ (lange Nadeln, Schmelzpunkt 65,5°), über. In Wasser und Alkohol löslich. Leicht löslich auch in Säuren; bildet gut charakterisirte Salze mit einem und mit zwei Molecülen Säure. Wird durch Kaliumpermanganat zu Dipyridyldicarbonsäure, $C_{10}H_6N_2(COOH)_2$ (s. S. 218), oxydirt (daneben entsteht wenig Chinolinsäure).

$C_{12}H_8N_2 . HCl + H_2O$. Lange, weisse Prismen. — $C_{12}H_8N_2 . 2HCl + H_2O$. Farblose Prismen. — $C_{12}H_8N_2 . 2HClPtCl_4 + H_2O$. Röthlichgelbe Nädelchen. — $C_{12}H_8N_2 . HBr + 1/2 H_2O$. Farblose, lange Nadeln. — $C_{12}H_8N_2 . HNO_3$. Dünne Prismen. — $(C_{12}H_8N_2)_2H_2Cr_2O_7$. Goldgelbe, glänzende Nadeln (charakteristisch). — $(C_{12}H_8N_2)C_6H_2OH(NO_2)_3$. Lichtgelbe, mikroskopische Prismen. Schmelzpunkt 238 bis 240°. — $C_{12}H_8N_2 . CH_3J + H_2O$. Krystalle.

$(C_{12}H_8N_2)_2Br_3H$ (?). Bei der Einwirkung von Brom auf die alkoholische Lösung des Phenanthrolins entstehend.

Rothe Krystalle. Schmelzpunkt 176 bis 178°.

$C_{12}H_8N_2Br_2$ (?). Entsteht beim Hinzufügen von Bromwasser zu salzsaurem Phenanthrolin.

Hellgelbe Krystalle; Schmelzpunkt 154°; bildet beim Erhitzen mit Alkohol $(C_{12}H_8N_2)_2Br_3$.

---

[1]) B. (1882) 15, 895 u. R. 2378; M. 3, 570. — [2]) B. (1883) 16, 674. — [3]) M. 5, 529 f. u. B. (1884) 17, R. 492. — [4]) M. 5, 529 f. u. B. (1884) 17, R. 492. — [5]) B. (1889) 22, 252.

Dibromphenanthrolin, $C_{12}H_6N_2Br_2$. Entsteht beim Erhitzen von Phenanthrolin mit Bromwasser auf 120 bis 130°.

Gelblichbraune Krusten.

Hexahydrophenanthrolin (?), $C_{12}H_{14}N_2$. Bildet sich beim Behandeln von Phenanthrolin mit Zinn und Salzsäure (Skraup und Vortmann [1]).

Allmälig erstarrendes, gelbes Oel. Leicht in Aether und Alkohol löslich.

Oxyphenanthrolin, $C_{12}H_7(OH)N_2$. Als Nebenproduct bei der Darstellung des Phenanthrolins aus Metanitranilin erhalten (La Coste [2]).

Farblose, glänzende Nadeln. Schmelzpunkt 159 bis 160°. In Alkohol und Benzol löslich; ebenso in Natronlauge und in Salzsäure.

$C_{12}H_7(OH)N_2 . 2HCl . PtCl_4 + H_2O$ (oder $1\frac{1}{2} H_2O$). Gelbe Nadeln.

B-1-Methylphenanthrolin, $C_{13}H_{10}N_2$. Aus Toluylendiamin, $C_6H_3CH_3(NH_2)_2$ ($CH_3 : NH_2 : NH_2 = 1:2:4$), beim Erhitzen mit Glycerin und Schwefelsäure entstehend (Skraup und O. W. Fischer [3]).

Leicht erstarrendes, schwach gelbliches Oel. Schmelzpunkt 95 bis 96°. Ueber 360° nahezu unzersetzt destillirend; besitzt acridinähnlichen Geruch. Bildet mit Wasser ein in kurzen Prismen krystallisirendes Hydrat, mit $5H_2O$ (Schmelzpunkt 95 bis 96°). In Wasser und Alkohol löslich. Wird durch Chromsäure und Schwefelsäure zu Phenanthrolincarbonsäure, $C_{12}H_7N_2COOH$, oxydirt. Bei heftigerer Oxydation entsteht etwas Chinolinsäure.

$C_{13}H_{10}N_2 . HCl + 4H_2O$. Lange, durchsichtige Nadeln. — $C_{13}H_{10}N_2$ $2HClPtCl_4 + 2H_2O$. Lichtgelber, schwer löslicher Niederschlag. — $(C_{13}H_{10}N_2)_2$ $H_2Cr_2O_7$. Gelbe oder rothe Nadeln. Das Pikrat schmilzt bei 253°.

Py-α-Methylphenanthrolin, $CH_3 . C_{12}H_7N_2 + 3H_2O$. Entsteht beim Erhitzen von B-2-Amidochinaldin mit Glycerin, Orthonitrophenol und Schwefelsäure (Gerdeissen [4]). (Daneben bildet sich eine in Aether kaum lösliche Base, $C_{13}H_{10}N_2$, welche mit 4 Mol. Krystallwasser in farblosen, seideglänzenden Nädelchen krystallisirt, die bei 81 bis 82° schmelzen. Schmelzpunkt der wasserfreien Base 108 bis 109°. Diese Base ist noch nicht weiter untersucht.)

Weisse Nädelchen. Schmelzpunkt (krystallwasserhaltig) 49 bis 50°. Schmilzt wasserfrei bei 64 bis 65°. Ueber 360° unzersetzt destillirbar. Zeigt in der Wärme süsslichen, glycolartigen Geruch. Wird durch Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung zu Phenanthronlincarbonsäure, $C_{12}H_7N_2 . COOH$, oxydirt.

$C_{13}H_{10}N_2 . HCl + H_2O$. Schneeweisse, kleine Nädelchen. — $C_{13}H_{10}N_2 . 2HCl . PtCl_4 + H_2O$. Fleischrothe Krystalle. — $C_{13}H_{10}N_2 . H_2SO_4 + H_2O$. Weisse, seideglänzende Nädelchen. — $(C_{13}H_{10}N_2) . H_2Cr_2O_7$. Rothe, stark glänzende Prismen. — $C_{13}H_{10}N_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$. Glänzende, hellgelbe

[1]) M. 3, 586. — [2]) B. (1883) 16, 674. — [3]) M. 5, 523 u. B. (1884) 17, R. 492. — [4]) B. (1889) 22, 246 ff.

Nädelchen. Schmelzpunkt 216 bis 217°. — $C_{13}H_{10}N_2 . C_2H_5J + 2H_2O$. Hellbraune Krystalle. — $C_{13}H_{10}N_2 . C_2H_5Cl . 2HCl . PtCl_4$. Orangerothe Krystalle.

Methylphenanthrolin, $CH_3 . C_{12}H_7N_2 + 2H_2O$. Wird erhalten beim Erhitzen von Orthoamidochinaldin mit Glycerin und Schwefelsäure (Gerdeissen [1]).

Zartes, weisses Krystallpulver. Schmelzpunkt 53° (krystallwasserhaltig); schmilzt wasserfrei bei 75 bis 76°.

B-1-Phenanthrolincarbonsäure, $C_{12}H_7N_2CO_2H$. Bei der Oxydation von Methylphenanthrolin, $C_{13}H_{10}N_2$, mit Chromsäure und Schwefelsäure entstehend (Skraup und O. W. Fischer [2]).

Schmelzpunkt 277° (unter Zersetzung). In Wasser und Alkohol schwer löslich; leicht löslich in Eisessig, sowie in Mineralsäuren und in Alkalien. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht verändert. Wird bei der Destillation mit Aetzkalk in Phenanthrolin übergeführt.

$[Ca(C_{13}H_7N_2O_2)_2 + 5H_2O]_2 + C_{13}H_8N_2O_2$ (?). Weisse Nadeln. Die wässerige Lösung des Salzes giebt mit Eisenvitriol eine blutrothe Färbung.

Py-α-Phenanthrolincarbonsäure, $C_{12}H_7N_2.COOH + H_2O$. Bildet sich bei der Oxydation des Py-α-Methylphenanthrolins, $C_{12}H_7N_2CH_3$, mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung (Gerdeissen [3]).

Schwach gelblich gefärbte Nädelchen. Schmelzpunkt 208 bis 209°. Schon bei 210° unter lebhafter Entwickelung von Kohlensäure in Phenanthrolin, $C_{12}H_8N_2$, sich umwandelnd.

II. Pseudophenanthrolin.

Pseudophenanthrolin, $C_{12}H_8N_2$. Wird erhalten beim Erhitzen von p-Phenylendiamin und Glycerin mit Nitrobenzol und Schwefelsäure (Skraup und Vortmann [4]); sowie in gleicher Weise aus p-Nitranilin in geringer Menge, neben B-3-Nitrochinolin (Bornemann [5]).

Schneeweisse Krystallmasse, aus kleinen Prismen bestehend, die sich am Lichte gelb färben, oder weisse Nädelchen. Schmelzpunkt 173°. Sublimirbar. Siedepunkt oberhalb 360°. Bildet wie das Phenanthrolin ein in Nadeln krystallisirendes Hydrat mit 4 Mol. H_2O. In Alkohol leicht löslich; löslich auch in Säuren. Bildet bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Metadipyridyldicarbonsäure, $C_{10}H_6N_2(COOH)_2$.

$C_{12}H_8N_2 . HCl + 2H_2O$. Weisse Blättchen. — $C_{12}H_8N_2 . 2HCl$. Durchsichtige Prismen. — $C_{12}H_8N_2 . 2HClPtCl_4 + 2^1/_2 H_2O$. Orangegelber, krystallinischer Niederschlag. — $C_{12}H_8N_2 . 2HBr$. Gelbe Nadeln. — $(C_{12}H_8N_2)_2H_2Cr_2O_7 + 2^1/_2 H_2O$. Orangegelbe Nadeln oder Prismen. — $C_{12}H_8N_2 . CH_3J + H_2O$.

---

[1]) B. (1889) 22, 253. — [2]) M. 5, 527 u. B. (1884) 17, R. 492. — [3]) B. (1889) 22, 250 f. — [4]) M. 4, 570 u. B. (1884) 17, R. 2519. — [5]) B. (1886) 19, 2377; vgl. auch Claus, J. pr. Ch. 38, 393.

Citronengelbe Nadeln. — $C_{12}H_8N_2(CH_3J)_2 + H_2O$. Granatrothe Tafeln oder Doppelpyramiden.

$C_{12}H_8N_2Br_4$. Entsteht beim Behandeln von salzsaurem Pseudophenanthrolin mit Bromwasser (Skraup und Vortmann).

Orangegelbe, prismatische Krystalle; dieselben werden durch Ammoniak unter Abscheidung von Pseudophenanthrolin zersetzt.

$C_{12}H_8N_2Br_2$. Aus der vorigen Verbindung beim Behandeln mit warmem Alkohol entstehend.

Gelbe Nadeln; durch Ammoniak leicht unter Rückbildung von Pseudophenanthrolin zerlegbar.

$C_{12}H_8N_2.J_2$ (?) (Skraup und Vortmann).

Mikrokrystallinischer, schwärzlichgrüner Niederschlag.

$C_{12}H_8N_2.HJ.J_2$. Dunkelblaugrüne Nadeln.

Naphtochinoline.

Als Naphtochinoline bezeichnet man eine homologe Reihe von Verbindungen, deren niedrigste Glieder die empirische Formel $C_{13}H_9N$ besitzen. Sie leiten sich von dem Phenanthren ab, indem in diesem Kohlenwasserstoff an Stelle einer dreiwerthigen Methingruppe, $\equiv CH$, ein dreiwerthiges Stickstoffatom eingetreten ist; sie stehen also zu dem Phenanthren in dem gleichen Verhältniss, wie das Pyridin zum Benzol, oder das Chinolin zum Naphtalin.

Diese Ersetzung einer Methingruppe durch ein Stickstoffatom kann aber in mehrfacher Weise erfolgen; es kann der Stickstoff entweder in einen der beiden äusseren Ringe oder in den inneren Kohlenstoffring des Phenanthrens eintreten:

Phenanthren

N

α-Naphtochinolin.

N

β-Naphtochinolin

1

N

2

Im ersteren Falle entstehen die eigentlichen Naphtochinoline, und zwar können hier zwei Isomere sich bilden, je nachdem der Stickstoff des Pyridinkernes die Meta- oder die Orthostellung zu der Bindestelle der beiden Benzolkerne einnimmt, im zweiten Falle können isomere Basen entstehen, von denen indessen bisher keine bekannt ist.

Die Naphtochinoline können auf synthetischem Wege gewonnen werden, und zwar:

1. Nach der **Skraup**'schen Methode durch Condensation der beiden Naphtylamine mit Glycerin und Schwefelsäure:

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l}NH_2\\H\end{array}\right. + \begin{array}{c}CHHOH\\|\\CH.OH\\|\\CHH.OH\end{array} = C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l}N{=}CH\\ \quad\;\;|\\CH{=}CH\end{array}\right. + 3H_2O + H_2.$$

2. Durch Condensation der beiden Naphtylamine mit Acetaldehyd entstehen homologe Basen (**Doebner** und **v. Miller**):

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l}NH_2\\H\end{array}\right. + \begin{array}{l}H\\CO.CH_3\\CHHH\\|\\CH.O\end{array} = C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l}N{=}C.CH_3\\ \quad\;\;|\\CH{=}CH.\end{array}\right. + 2H_2O + H_2.$$

3. Homologe Basen werden ferner auch erhalten durch Condensation der beiden isomeren Naphtylamine mit Aceton und Paraldehyd, in gleicher Weise wie durch Condensation von Anilin mit Aceton und Paraldehyd Py-α-γ-Dimethylchinolin entsteht (vgl. S. 241).

4. Acetessigester und die Naphthylamine vereinigen sich mit einander zu Oxynaphtochinolinen (vgl. S. 338).

5. Naphtochinolincarbonsäuren (bezw. Homologe) entstehen durch Condensation des α- oder β-Naphtylamins mit Brenztraubensäure und einem Aldehyd (Benzaldehyd) (vgl. S. 241), sowie auch durch Oxydation homologer Naphtochinoline.

Die Naphtochinolincarbonsäuren werden beim Erhitzen für sich oder mit Natronkalk unter Abspaltung von Kohlensäure in Naphtochinoline übergeführt.

Die Naphtochinoline sind starke Basen. Sie werden bei der Oxydation in Säuren mit der gleichen Anzahl von Kohlenstoffatomen in Phenylpyridindicarbonsäuren übergeführt, z. B.:

N — giebt — COOH, COOH, N

α-Naphtochinolin — Phenylpyridindicarbonsäure

Das α-Naphtochinolin bildet dabei zunächst ein Chinon, wahrscheinlich von der Zusammensetzung:

Diese Bildung eines Chinons und weiter der Phenylpyridindicarbonsäuren entspricht völlig der Bildung des Phenanthrenchinons und der Diphensäure aus dem Phenanthren.

α- und β-Naphtochinolin und Derivate.

α-Naphtochinolin, $C_{13}H_9N$. Aus α-Naphtylamin, α-Nitronaphtalin, Glycerin und Schwefelsäure erhalten [Skraup[1]), Skraup und Cobenzl[2])].

Weisse, prismatische Krystalle. Schmelzpunkt 50°. Siedepunkt 251° bei 747 mm.

In Aether, Alkohol und Benzol leicht löslich, kaum löslich in Wasser.

Wird von verdünnten Säuren leicht und vollständig gelöst. Bei der Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung entsteht α-Naphtochinolinchinon, $C_{13}H_7O_2N$ (Skraup und Cobenzl).

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat bildet sich α-Phenylpyridindicarbonsäure, $C_{11}H_7N(COOH)_2$ (Skraup und Cobenzl).

$(C_{13}H_9N \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Lichtgelbe, prismatische Krystalle. — $C_{13}H_9N \cdot H_2SO_4$. Gelbliche, prismatische Krystalle. — $C_{13}H_9N \cdot C_6H_2(NO_2)_3(OH)$. Mikroskopische, gelbe Nadeln. — $(C_{13}H_9N)_2H_2Cr_2O_7 + 6H_2O$. Weiche, gelbe Nadeln. — $C_{13}H_9N \cdot CH_3J + 2H_2O$. Gelbliche Nadeln.

α-Naphtochinolinsulfosäure, $C_{13}H_8N(SO_2OH)$. α-Naphtylaminsulfosäure wird nach der Skraup'schen Methode durch Erhitzen mit Glycerin, Nitrobenzol und Schwefelsäure in α-Naphtochinolinsulfosäure übergeführt (Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M.[3]).

Farblose Nadeln. Schwer löslich in Wasser. Geht beim Schmelzen mit Aetznatron in

Oxynaphtochinolin, $C_{13}H_8N(OH)$, über. Schmelzpunkt 270 bis 275°.

[1]) M. 2, 163 u. B. (1881) 14, R. 1004. — [2]) M. 4, 460 u. B. (1883) 16, R. 2307. — [3]) D. R.-P., Kl. 22, Nr. 26430 vom 3. August 1883 u. B. (1884) 17, R. 147.

α-Naphtochinolinchinon, $C_{13}H_7NO_2$. Durch gemässigte Oxydation des α-Naphtochinolins mittelst Chromsäure in essigsaurer Lösung entstehend (Skraup und Cobenzl[1]):

$$C_{13}H_9N + O_3 = H_2O + C_{13}H_7NO_2.$$

Dunkelorangegelb gefärbte Nadeln oder Prismen. Schmelzpunkt 205 bis 207°. Unzersetzt destillirbar. In Alkohol, Benzol und Aether leicht löslich, schwer löslich in verdünntem Alkohol, unlöslich in Wasser. Löslich auch in verdünnten Mineralsäuren. Schweflige Säure verwandelt das Chinon in einen weissen Körper, der mit Eisenchlorid wieder dunkelgelb wird, und wahrscheinlich das Hydrochinon dieses α-Naphtochinolins darstellt (Skraup und Cobenzl).

α-Naphtochinaldin, $C_{13}H_8N.CH_3$.

Entsteht bei mehrstündiger Digestion von α-Naphtylamin mit Paraldehyd und Salzsäure bei 100 bis 110° (Doebner und v. Miller[2]).

Schwere Flüssigkeit von chinaldinähnlichem Geruch. Siedepunkt über 300°.

$(C_{14}H_{11}N.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Nadeln. — $(C_{14}H_{11}N)_2.H_2Cr_2O_7$. Gelbe Krystalle.

α-Naphto-Py-γ-oxychinaldin, $C_{13}H_7N(OH)CH_3$. Entsteht beim Behandeln des aus α-Naphtylamin und Acetessigester erhaltenen α-Naphtyl-β-amidocrotonsäureesters, $CH_3.C(NH.C_{10}H_7):CH.COOC_2H_5$, mit concentrirter Salzsäure (Knorr[3]), sowie auch beim Erhitzen des α-Naphtyl-β-amidocrotonsäureesters auf 240° (Conrad und Limpach[4]).

Nadeln. Schmelzpunkt 292° (Knorr). Schmilzt noch nicht bei 300° (Conrad und Limpach).

$(C_{14}H_{11}ON.HCl)_2.PtCl_4$. Krystalle.

Py-α-γ-Dimethyl-α-naphtochinolin, $C_{13}H_7N(CH_3)_2$. Entsteht durch Vereinigung von α-Naphtylamin mit Paraldehyd, Aceton und Salzsäure (Reed[5]). Bildet sich auch durch Vereinigung von Acetylaceton mit α-Naphtylamin (Combes[6]).

Dicke Nadeln. Schmelzpunkt 43 bis 44°.

$C_{15}H_{13}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$. Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 223°.

Py-α-Phenyl-α-naphtochinolin, $C_{13}H_8N.C_6H_5$. Entsteht beim Destilliren der Py-α-Phenyl-α-naphtocinchoninsäure, $C_{13}H_7N.C_6H_5.COOH$, mit Natronkalk (Doebner und Kuntze[7]).

Hellgelbe, glänzende Nadeln. Schmelzpunkt 68°.

$(C_{19}H_{13}N.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelber Niederschlag. — $(C_{19}H_{13}N)_2.H_2Cr_2O_7$. Orangerother Niederschlag. — $C_{19}H_{13}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$. Nadeln. Schmelzpunkt 167°.

---

[1]) M. 4, 461 u. B. (1883) 16, R. 2308. — [2]) B. (1884) 17, 1711. — [3]) B. (1884) 17, 545. — [4]) B. (1888) 21, 531. — [5]) J. pr. Ch. 35, 312. — [6]) C. R. 106, 1536. — [7]) A. 249, 115.

Py-α-Phenyl-α-naphtocinchoninsäure, $C_{13}H_7N.C_6H_5.COOH$. Bildet sich bei der Einwirkung von α-Naphtylamin, Benzaldehyd und Brenztraubensäure auf einander in alkoholischer Lösung (Doebner und Kuntze[1]).

Citronengelbe, glänzende Nadeln. Bei 300° unter Zersetzung schmelzend. Wird durch Kaliumpermanganat zu Diphenylpyridintricarbonsäure, $C_{20}H_{13}NO_6$, Phenylpyridinphenylenketoncarbonsäure, $C_{19}H_{11}NO_3$, und zu Benzoësäure oxydirt. Giebt bei der Destillation mit Natronkalk Py-α-Phenyl-α-naphtochinolin, $C_{13}H_8N.C_6H_5$.

$C_{20}H_{12}NO_2Na + \frac{1}{2}H_2O$. Seideglänzende Nadeln. — $C_{19}H_{12}NCOOC_2H_5$. Lange, gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 103°.

β-Naphtochinolin, $C_{13}H_9N$. Aus β-Naphtylamin, Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure erhalten (Skraup und Cobenzl[2]). Entsteht ferner auch beim Erhitzen von 1-Brom-β-naphtylamin, $C_{10}H_6BrNH_2$, oder von 1-Nitro-β-naphtylamin, $C_{10}H_6NO_2.NH_2$, mit Glycerin und Schwefelsäure, indem Bromwasserstoffsäure bezw. salpetrige Säure abgespalten wird (Lellmann und Schmidt[3]). Bildet sich endlich auch beim Erhitzen von β-Naphtochinolincarbonsäure, $C_{13}H_8N.COOH$, auf 190 bis 200° (Seitz[4]).

Kleine, glänzende, schneeweisse Schüppchen. Schmelzpunkt 93,5°. Siedepunkt oberhalb 360°. Sehr leicht in Alkohol, Aether und Benzol sowie in verdünnten Säuren löslich; schwer löslich in Wasser.

Die alkoholische Lösung der Base wird durch Eisenchlorid braun gefärbt.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat wird β-Phenylpyridindicarbonsäure, $C_{11}H_7N(COOH)_2$, gebildet (Skraup und Cobenzl).

$C_{13}H_9N.HCl + 2H_2O$. Weisse Nadeln. — $(C_{13}H_9N.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Röthlichgelber, krystallinischer Niederschlag. — $(C_{13}H_9N)_2H_2Cr_2O_7$. Hellgelbe, kurze Prismen. — $C_{13}H_9N.C_6H_2(NO_2)_3OH$. Gelbe, feine Prismen. Schmelzpunkt 251 bis 252°. — $C_{13}H_9NCH_3J + 2H_2O$. Lichtgelbe Nadeln. Schmelzpunkt 200 bis 205°. — $C_{13}H_9N.HCl.JCl$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzpunkt 148° (Dittmar[5]).

β-Naphtochinolinsulfosäure, $C_{13}H_8NSO_3H + {}_xH_2O$. Durch Erhitzen von β-Naphtylaminsulfosäure mit Glycerin, Nitrobenzol und Schwefelsäure erhalten [Gentil[6]), Immerheiser[7])].

Nadeln. Wird durch Kaliumpermanganat zu Phenylpyridindicarbonsulfonsäure, $C_{11}H_6N(COOH)_2(SO_2OH)$, und zu Pyridinphenylenketonsulfonsäure, $C_{12}H_6NO(SO_2OH)$, oxydirt. Giebt beim Schmelzen mit Aetzkali ein β-Oxynaphtochinolin (s. u.).

$(C_{13}H_8NSO_3)_2.Ba + 5H_2O$. Kleine Krystalle. — $C_{13}H_8NSO_3Ag + 3\frac{1}{2}H_2O$. Feine Nadeln.

---

[1]) A. 249, 110. — [2]) M. 4, 438 u. B. (1883) 16, R. 2306. — [3]) B. (1887) 20, 3155. — [4]) B. (1889) 22, 264. — [5]) B. (1885) 18, 1616. — [6]) Ibid. 201. — [7]) B. (1889) 22, 402 f.

β-Oxynaphtochinolin, $C_{13}H_8N(OH)$. Beim Schmelzen der β-Naphtochinolinsulfosäure mit Aetzkali erhalten (Gentil[1]).
Schmilzt noch nicht bei 250°. Unter theilweiser Zersetzung sublimirbar.

β-Naphtochinaldin, $C_{14}H_{11}N$.
Entsteht beim Erwärmen von β-Naphtylamin, Paraldehyd und Salzsäure (Doebner und v. Miller[2]).
Grosse, farblose Nadeln. Schmelzpunkt 82°. Siedepunkt über 300°.
Giebt, mit Kaliumpermanganat oxydirt, β-Naphtochinolincarbonsäure (s. d.), und Carboxyphenylpicolincarbonsäure, $C_{14}H_{11}O_4N$, sowie Phtalsäure.

$C_{14}H_{11}N.HCl + 2H_2O$. Feine, seideglänzende Nadeln. — $(C_{14}H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln. — $C_{14}H_{11}N.HNO_3 + H_2O$. Feine Nädelchen. — $C_{14}H_{11}N.H_2SO_4 + 2H_2O$. Feine Nädelchen. — $(C_{14}H_{11}N)_2H_2Cr_2O_7$. Gelbe Nadeln. — $C_{14}H_{11}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$. Nadeln. Schmelzpunkt 220 bis 221°. — $C_{14}H_{11}N.CH_3J$. Strohgelbe Nadeln. Schmelzpunkt 241 bis 247° (Seitz[3]).

Dinitro-β-naphtochinaldine. Bei der Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf das β-Naphtochinaldin entstehen zwei isomere Dinitro-β-naphtochinaldine, $C_{13}H_6N(NO_2)_2.CH_3$, die α- und die β-Verbindung, sowie ein Tetranitronaphtochinaldin, neben einander. Die Trennung der drei Verbindungen geschieht durch Behandeln des Rohproductes mit Alkohol, wodurch nur die α-Verbindung gelöst wird. Wird der unlösliche Rückstand aus Eisessig umkrystallisirt, so scheidet sich zuerst das Tetranitronaphtochinaldin aus (Seitz[4]).

Ein drittes isomeres Dinitro-β-naphtochinaldin entsteht beim Eintragen von festem salpetersaurem β-Naphtochinaldin in concentrirte Schwefelsäure (Seitz[5]).

α-Dinitro-β-naphtochinaldin. Krystalle. Schmelzpunkt 226 bis 227°.

β-Dinitro-β-naphtochinaldin. Gelbrothe Nadeln. Schmelzpunkt 230°.

γ-Dinitro-β-naphtochinaldin. Nadeln. Schmelzpunkt 205 bis 212°.

Tetranitro-β-naphtochinaldin, $C_{13}H_4N(NO_2)_4CH_3$. Graubraune, glänzende Blättchen. Schmelzpunkt 277°.

Trichloroxyäthyliden-β-Naphtochinaldin, $C_{13}H_8N.CH_2.CHOH.CCl_3$. Durch Erhitzen des β-Naphtochinaldins mit Chloral auf 100° erhalten (Seitz[6]).
Rhombische Krystalle. Schmelzpunkt 185°.

---

[1]) B. (1885) 18, 202. — [2]) B. (1884) 17, 1711. — [3]) B. (1889) 22, 256. — [4]) Ibid. 256 f. — [5]) Ibid. — [6]) Ibid. 266.

β-Naphtochinaldin, $C_{14}H_{11}N$. Ein zweites β-Naphtochinaldin entsteht bei der Destillation des β-Naphto-γ-oxychinaldins, $C_{14}H_{11}NO$, mit Zinkstaub (Knorr [1]).

Gelbliche Krystalle. Schmelzpunkt 91 bis 92°.

Die Beziehungen dieses β-Naphtochinaldins zu dem nach der Doebner und v. Miller'schen Methode erhaltenen β-Naphtochinaldin sind noch nicht aufgeklärt.

Py-γ-Methyl-β-naphtochinolin (?), $C_{13}H_9N . CH_3$. Durch Condensation von β-Naphtylamin mit Methylal, Aceton und Salzsäure in kleiner Menge neben dem Naphtoacridin, $C_{21}H_{13}N$, erhalten (Reed [2]). Die Isolirung der Base geschieht durch Ausschütteln mit Aether.

Nadeln. Schmelzpunkt 112°.

β-Naphto-Py-γ-oxychinaldin, $C_{13}H_7N(OH)CH_3$. Entsteht beim Kochen des β-Naphtylamidocrotonsäureesters, $CH_3 . C(NHC_{10}H_7):CH . COOC_2H_5$ (aus β-Naphtylamin und Acetessigester), mit concentrirter Salzsäure (Knorr [3]), sowie auch beim Erhitzen dieses Esters auf 240° (Conrad und Limpach [4]).

Flache, glitzernde Nadeln. Schmelzpunkt 286° (Knorr). Schmilzt noch nicht bei 300° (Conrad und Limpach). Unzersetzt destillirbar. Bei der Destillation mit Zinkstaub entsteht β-Naphtochinaldin, $C_{14}H_{11}N$.

Py-α-γ-Dimethyl-β-naphtochinolin, $C_{13}H_7N(CH_3)_2$. Durch Condensation von β-Naphtylamin mit Paraldehyd, Aceton und Salzsäure erhalten (Reed [5]). Entsteht auch bei der Einwirkung von Acetylaceton, $CH_3COCH_2COCH_3$, auf β-Naphtylamin (Combes [6]).

Nadeln. Schmelzpunkt 126 bis 127°. Oberhalb 300° nicht unzersetzt siedend. Wird durch Kaliumpermanganat zu Dimethylphenylpyridindicarbonsäure, $C_{15}H_{11}N(COOH)_2$, oxydirt.

$(C_{15}H_{13}N . HCl)_2PtCl_4 + 2^1/_2 H_2O$. Dunkelfleischfarbene, kleine Nadeln. — $C_{15}H_{13}N . HNO_3$. Nadeln. Bei 181° sich zersetzend. — $C_{15}H_{13}N . H_2SO_4$. Nadeln. — $(C_{15}H_{13}N)_2 . H_2Cr_2O_7$. Röthlichgelbe Nadeln. Bei 115° sich zersetzend. — $C_{15}H_{13}N . C_6H_2(NO_2)_3OH$. Gelbe Nadeln. Bei 215° sich zersetzend. — $C_{15}H_{13}N . CH_3J$. Braune Nadeln. — $(C_{15}H_{13}NBr)_2 . HBr$. Rothgelber, krystallinischer Niederschlag. Schmelzpunkt 207°.

Py-α-γ-Dimethyl-β-naphtochinolinsulfosäure, $C_{15}H_{12}NSO_2OH + 1^1/_2 H_2O$.

Kleine Nadeln. Beim Erhitzen sich zersetzend, ohne zu schmelzen (Reed [7]).

Py-α-γ-Dimethyl-β-naphtochinolindisulfosäure, $C_{15}H_{11}N(SO_2OH)_2 + 4^1/_2 H_2O$.

---

[1]) B. (1884) 17, 544. — [2]) J. pr. Ch. 35, 316. — [3]) B. (1884) 17, 543. — [4]) B. (1888) 21. 532. — [5]) J. pr. Ch. 35, 299. — [6]) C. R. 106, 1536. — [7]) J. pr. Ch. 35, 306 f.

Feine Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Giebt beim Erhitzen mit Aetzkali Oxydimethylnaphtochinolinsulfosäure (s. d.) (Reed[1]).

$C_{15}H_{11}N(SO_2O)_2.Ba + 7H_2O$. Nadeln. — $C_{15}H_{11}N(SO_2O)_2Cu + 5H_2O$. Bläulichweisse Nadeln.

Py-α-γ-Dimethyl-oxy-β-naphtochinolinsulfosäure, $C_{15}H_{11}N(OH)SO_2OH + 1\frac{1}{2}H_2O$. Entsteht beim Erhitzen der Py-α-γ-Dimethyl-β-naphtochinolindisulfosäure, $C_{15}H_{11}N(SO_2OH)_2$, mit Aetzkali (Reed[2]).

Nadeln.

Py-α-Phenyl-β-naphtochinolin, $C_{13}H_8N.C_6H_5$. Durch Destillation der Py-α-Phenyl-β-naphtocinchoninsäure, $C_{13}H_7N.C_6H_5.COOH$, mit Natronkalk erhalten (Doebner und Kuntze[3]).

Seideglänzende Nadeln. Schmelzpunkt 188°. Sublimirbar.

$(C_{19}H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Gelbe Nadeln. — $(C_{19}H_{13}N)_2.H_2Cr_2O_7$. Orangegelbe Nadeln. — $C_{19}H_{13}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$. Goldgelbe Blättchen. Schmelzpunkt 250°. — $C_{19}H_{13}N.CH_3J$. Orangegelbe Blättchen. Schmelzpunkt 232°.

β-Naphtochinolin-Py-α-carbonsäure, $C_{13}H_8N.COOH$. Entsteht bei der Oxydation des β-Naphtochinaldins mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung (Seitz[4]).

Mikroskopische Nadeln. Schmelzpunkt 187°. Zerfällt bei stärkerem Erhitzen in Kohlensäure und β-Naphtochinolin.

$C_{13}H_8NCOONa + 2\frac{1}{2}H_2O$. Stark glänzende Schüppchen oder Nädelchen. — $(C_{13}H_8NCOO)_2Ba + 4H_2O$. Krystallinisch. — $(C_{13}H_8NCOO)_2Cu + 1\frac{1}{2}H_2O$. Grüner Niederschlag. — $C_{14}H_9O_2N.HCl$. Gelbe Nadeln. — $(C_{14}H_9O_2N.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Nädelchen.

Py-α-Phenyl-β-naphtocinchoninsäure, $C_{13}H_7N.C_6H_5.COOH$. Entsteht durch Vereinigung von β-Naphtylamin mit Benzaldehyd und Brenztraubensäure in alkoholischer Lösung (Doebner[5]).

Citronengelbe Nadeln. Schmelzpunkt 296° (unter Zersetzung). Wird durch Destillation mit Natronkalk in Py-α-Phenyl-β-naphtochinolin, $C_{13}H_8N.C_6H_5$, übergeführt.

$C_{19}H_{12}NO_2Na + 5H_2O$. Seideglänzende Nadeln. — $(C_{19}H_{12}NO_2)_2Ca + 6H_2O$. Nadeln. — $(C_{19}H_{12}NO_2)_2Zn + 2H_2O$. Citronengelbe Flocken. — $(C_{19}H_{12}NO_2)_2Cu_2 + H_2O$. Hellgrüner Niederschlag.

---

[1]) J. pr. Ch. **35**, 306 f. — [2]) Ibid. 310. — [3]) A. **249**, 133. — [4]) B. (1889) **22**, 261. — [5]) A. **249**, 129.

Hydronaphtochinoline.

Octohydro-α-naphtochinolin, $C_{13}H_{17}N$. Schöne Krystalle (Bamberger[1]).

Octohydro-β-naphtochinolin, $C_{13}H_{17}N$. Ist in zwei Modificationen erhalten: a) Schmelzpunkt 91°, und b) Schmelzpunkt 60° (Bamberger[1]).

Py-γ-Methyl-β-amidonaphtyldihydro-β-naphtochinolin, $C_{13}H_9N . C_{10}H_6NH_2 . CH_3$. Entsteht als Nebenproduct bei der Darstellung des Py-γ-Methylnaphtochinolins (Reed[2]).

Py-α-Phenyltetrahydro-α-naphtochinolin, $C_{13}H_{14}N . C_6H_5$. Honiggelber Syrup (Doebner und Kuntze[3]).

Py-β-γ-Dimethyldihydro-β-naphtochinolin, $C_{13}H_9N(CH_3)_2$. Entsteht beim Erhitzen von α-β-Dimethyl-β-naphtindol, $C_{12}H_7N(CH_3)_2$, mit Jodmethyl (E. Fischer und Steche[4]).

Farblose Blättchen. Schmelzpunkt 115°.

Das Acridin und seine Derivate.

Das Acridin, $C_{13}H_9N$, ist isomer den Naphtochinolinen, $C_{13}H_9N$. Wie diese dem Phenanthren vergleichbar sind, so ist das Acridin dem Anthracen an die Seite zu stellen. Man kann sich das Acridin entstanden denken, indem eine dreiwerthige, in dem mittleren Ringe des Anthracens befindliche Methingruppe, ≡CH, durch ein dreiwerthiges Stickstoffatom ersetzt worden ist:

Anthracen — Acridin

Der stickstoffhaltige Ring findet sich also im Acridin unter ganz anderen Bedingungen, als im Chinolin und den Naphtochinolinen, in denen das Stickstoffatom einem seitenständigen Ringe angehört; und die Reactionen, welche zur Darstellung der letzteren Verbindungen dienen, die Skraup'sche Reaction, die Reaction von Doebner und v. Miller u. s. w., sind hier nicht anwendbar. Vielmehr muss man bei

[1]) B. (1889) 22, 354. — [2]) J. pr. Ch. 35, 318. — [3]) A. 249, 133. — [4]) B. (1887) 20, 820 u. A. 242, 362.

der Synthese von Acridinverbindungen solche Reactionen wählen, bei denen 1) entweder zwei Molecüle zweier aromatischer Verbindungen, von denen eine schon eine stickstoffhaltige Gruppe besitzt, so mit einander vereinigt werden, dass das Stickstoffatom und ein Kohlenstoffatom die Verkettung zweier aromatischer Reste, in der Weise, wie dies aus der obigen Formel ersichtlich, vermitteln; oder 2) man muss von Verbindungen ausgehen, in denen zwei aromatische Reste bereits mit dem gleichen Stickstoffatom verbunden sind, und bei denen nur noch die Bildung eines mittelständigen, das Stickstoffatom enthaltenden Ringes herbeigeführt werden muss.

Zu den unter 1) aufgeführten Reactionen gehört die Bildung des Acridins beim Erhitzen von Salicylaldehyd mit Anilin und Chlorzink:

$$C_6H_4(CHO)(OH) + H \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 = C_6H_4\langle{CH \atop N}\rangle C_6H_4 + 2\,H_2O.$$

In die Classe der unter 2) angedeuteten Reactionen gehört eine grössere Anzahl von Bildungsweisen des Acridins, die, in geeigneter Weise abgeändert, auch zur Synthese der Homologen des Acridins und anderer Derivate dienen können.

Bei diesen Reactionen geht man, wie oben erwähnt, von Verbindungen aus, in welchen zwei aromatische Reste bereits mit einem Stickstoffatom verbunden sind. Die einfachste derartige Verbindung ist das Diphenylamin, $C_6H_5NH \cdot C_6H_5$. Diese Verbindung kann durch Erhitzen mit irgend einer Säure, sei es der Fettreihe oder der aromatischen Reihe, bei Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels in Acridin oder Homologe übergeführt werden; z. B.:

$$C_6H_4\langle{H \quad H(OCOH) \quad H \atop N}\rangle C_6H_4 = C_6H_4\langle{C(H) \atop N}\rangle C_6H_4 + 2\,H_2O,$$

oder:

$$C_6H_4\langle{H \quad H(OCOCH_3) \quad H \atop N}\rangle C_6H_4 = C_6H_4\langle{C(CH_3) \atop N}\rangle C_6H_4 + 2\,H_2O.$$

Es ist nur eine unwesentliche Abänderung dieser Umsetzung, dass die säuresubstituirten Diphenylamine, $(C_6H_5)_2N \cdot COC_xH_y$, beim Erhitzen

mit wasserentziehenden Mitteln sofort in Acridinbasen übergeführt werden; und ferner, dass auch Säurechloride oder Säurenitrile (Benzonitril) oder Chloroform bezw. Benzotrichlorid zu analogen Synthesen verwandt werden können. Unterwirft man substituirte Diphenylamine dieser Reaction, so werden substituirte Acridinbasen erhalten. Doch verlaufen diese Reactionen meist viel weniger glatt, als die Acridinsynthesen; so z. B. die Bildung des B-3-Amido-ms-phenylacridins aus dem Paraamidodiphenylamin und Benzoësäure, die eine nur mässige Ausbeute ergiebt.

Manche Diphenylaminderivate lassen sich ferner bei höherer Temperatur unmittelbar, wenn auch gleichfalls weniger glatt, in Acridinbasen überführen. So entsteht z. B. beim Hindurchleiten von Orthotolylanilin durch glühende Röhren Acridin:

CH_3, H, N = CH, N $+ 2 H_2$.

Ferner wandelt sich eine Dinitrodiphenylaminorthocarbonsäure beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure in ein Dinitro-ms-oxyacridin um:

CO_2H, NO_2, H, N, NO_2 = C(OH), NO_2, N, NO_2 $+ H_2O$.

Endlich wird ein B-3-Methylacridin gebildet beim Destilliren eines Diamidoditolylphenylmethans mit Zinkstaub, indem aus dieser Verbindung 1 Mol. Paratoluidin abgespalten wird und dann die Acridinbildung erfolgt:

CH, CH_3, NH_2, $CH_3C_6H_3NH_2$ = CH, CH_3, N $+ C_6H_4CH_3NH_2 + H_2$

(vgl. auch die Bildung des Chrysanilins und der Benzoflavine, S. 521 ff. u. 525).

Die auf solche Weise entstehenden Acridinverbindungen besitzen basische Eigenschaften und bilden mit Säuren mehr oder weniger beständige Salze. Die meisten Acridinbasen sind durch ihre energische Einwirkung auf die Schleimhäute, und meistens auch durch eine Fluorescenz ihrer Lösungen in Säuren ausgezeichnet.

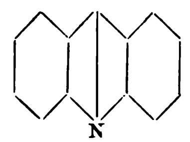
Bei energischer Oxydation wird das Acridin in eine Chinolindicarbonsäure übergeführt.

Bei den Derivaten des Acridins muss man unterscheiden, ob die Substitution in den Seitenkernen oder in der mittelständigen CH-Gruppe erfolgt. Nach dem Vorschlage von Bernthsen[1]) werden die letzteren Verbindungen mit der Bezeichnung meso = ms versehen, während man die in den Benzolkernen substituirten Verbindungen als B-1- u. s. w. Derivate bezeichnen kann.

Acridin, $C_{13}H_9N$.

Das Acridin ist von C. Gräbe und H. Caro[2]) im Jahre 1870 im Rohanthracen aufgefunden worden, und zwar in den von 300 bis 360° siedenden Antheilen.

Das Acridin wurde zunächst von den Entdeckern mit der Formel $C_{12}H_9N$ belegt, durch die Untersuchungen von Riedel (s. u.) wurde aber festgestellt, dass es die Formel $C_{13}H_9N$ besitzt, und als ein Anthracen aufzufassen ist, in welchem eine ≡CH-Gruppe des mittleren Kohlenstoffringes durch Stickstoff ersetzt ist:



Es ergiebt sich dies aus den synthetischen Bildungsweisen.

Im Rohanthracen (Gräbe und Caro[2]). Im Rohphenanthren [Medicus[3]), Anschütz[4])].

Ausserdem findet sich Acridin in den Rückständen, welche nach dem Coupier'schen Verfahren der Darstellung von Fuchsin bleiben. Wenn dieselben in Retorten mit oder ohne eingeleiteten Dampf der trockenen Destillation unterworfen werden, so geht ein Gemenge verschiedener Basen, welche unter anderen auch Acridin enthalten, über.

Acridin entsteht beim Erhitzen von Formyldiphenylamin mit Chlorzink, oder von Ameisensäure, Diphenylamin und Chlorzink (A. Bernthsen und F. Bender[5]).

Es entsteht ferner beim Erhitzen von Chloroform und Diphenylamin mit Zinkoxyd und Chlorzink (Aluminiumchlorid) auf 200 bis 210° (O. Fischer und Körner[6]):

$$C_6H_5NHC_6H_5 + CCl_3H + ZnO = C_{13}H_9N.HCl + ZnCl_2 + H_2O.$$

Acridin bildet sich auch, wenn Orthotolylanilin, $C_6H_4{<}^{CH_3}_{NHC_6H_5}$, durch ein rothglühendes Rohr geleitet wird (Gräbe[7]):

[1]) B. (1885) 18, 691. — [2]) A. 158, 265; B. (1870) 3, 746; (1880) 13, 99. — [3]) B. (1884) 17, 196. — [4]) Ibid. 438. — [5]) B. (1883) 16, 1802; A. 224, 3. — [6]) B. (1884) 17, 101. — [7]) Ibid. 1730.

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH-C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N\\|\\C\\H\end{matrix}\right\rangle C_6H_4 + 4\,H.$$

Ferner auch beim Erhitzen von Benzaldehyd, Salicylaldehyd oder p-Oxybenzaldehyd mit Anilin und Chlorzink auf 260⁰ (Möhlau[1]). Aus Chrysanilin durch Oxydation mittelst Chromsäure (Anschütz u. Müller[2]).

Blättchen, breite Nadeln oder rhombische Säulen von stechendem Geruch. Schmelzpunkt 110 bis 111⁰. Sublimirbar. Destillirt unverändert über 360⁰. Wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Kohlenwasserstoffen. Löst sich in verdünnten Säuren mit blauer Fluorescenz. Wirkt empfindlich reizend auf die Schleimhäute. Sehr beständig. Wird durch Chamäleonlösung zu Acridinsäure, $C_9H_5N(COOH)_2$ (Riedel[3]), oxydirt. Natriumamalgam wandelt das Acridin in Hydroacridin, $C_{13}H_{11}N$, um. Bildet mit stärkeren Säuren nicht sehr beständige Salze. Die wässerigen Lösungen der Salze zeigen gleichfalls blaue Fluorescenz.

$C_{13}H_9N.HCl + H_2O$. Gelbe Blätter oder Säulen. — $(C_{13}H_9N.HCl)_2PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. — $[(C_{13}H_9N)_2NO_2H + H_2O].2H_2O$. Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 150 bis 151⁰ (Medicus[3]). — $(C_{13}H_9N.HCl)_2HgCl_2$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. — $C_{13}H_9N.HCl.AuCl_3$.

Acridinhyperjodid, $C_{13}H_9N.HJ.J_2$, braunrothe Tafeln (Gräbe und Caro[4]); in braunrothen Tafeln krystallisirend.

$(C_{13}H_9N)_2SO_3H_2$. Gelblichrothe Nadeln. — $C_{13}H_9N.SO_3NaH$. Farblose Krystalle. — $(C_{13}H_9N)_2H_2SO_4 + H_2O$. Goldgelbe Nadeln. — $C_{13}H_9N.H_2CrO_4$. — $C_{13}H_9N.C_6H_2(NO_2)_3OH$. Feine, canariengelbe, prismatische Nadeln (Anschütz[5]). — $C_{13}H_9N.C_2H_5J$. Ziemlich grosse, röthlichgelbe Nadeln.

Mononitroacridine, $C_{13}H_8(NO_2)N$ (Gräbe und Caro[6]).

I. α-Nitroacridin. Goldgelbe Blättchen. Schmelzpunkt 214⁰. Sublimirt unzersetzt. Verbindet sich mit Säuren zu Salzen.

II. β-Nitroacridin. Blättchen oder Tafeln. Schmelzpunkt 154⁰. Bildet Salze.

Dinitroacridin, $C_{13}H_7(NO_2)_2N$. Röthlichgelbe Tafeln. Verbindet sich nicht mehr mit Säuren.

α-Amidoacridin. Durch Reduction des α-Nitroacridins mit Zinn und Salzsäure erhalten (Anschütz[7]).

Feine prismatische Nadeln. Schmelzpunkt 209⁰.

Homologe des Acridins.

1. Homologe des Acridins, welche im Pyridinkern substituirt sind, bilden sich beim Erhitzen von Diphenylamin mit homologen Fettsäuren (Essigsäure, Valeriansäure) und Chlorzink, z. B.:

$$(C_6H_5)_2NH + C_2H_4O_2 = 2\,H_2O + C_{14}H_{11}N.$$

[1]) B. (1886) 19, 2452. — [2]) B. (1884) 17, 436. — [3]) Ibid. 196. — [4]) A. 158, 273. — [5]) B. (1884) 17, 438. — [6]) A. 158, 275. — [7]) B. (1884) 17, 437.

2. Homologe des Acridins, mit dem Alkoholradical im Benzolkern, entstehen, wenn Homologe des Diphenylamins jener Reaction unterworfen werden.

3. Ausserdem giebt es für diese Homologen eine dritte Bildungsweise: Sie entstehen, wenn Homologe des Diphenylamins einer hohen Temperatur ausgesetzt werden.

So entsteht o-Methylacridin beim Durchleiten von o-Ditolylamin, $(C_7H_7)_2NH$, durch ein rothglühendes Rohr:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH.C_6H_3.H.CH_3\\CH_2H\end{matrix}\right. = 2H_2 + C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N\\|\\C\\H\end{matrix}\right\rangle C_6H_3.CH_3$$

(Graebe [1]).

ms-Methylacridin, $C_{13}H_8N.CH_3$. Aus Diphenylamin, Essigsäure und Chlorzink [Bernthsen und Bender [2]), vergl. auch O. Fischer und Besthorn [3])].

Entsteht ferner bei der Einwirkung von Acetonitril auf salzsaures Diphenylamin (Bernthsen [4]).

Farblose, tafelförmige Krystalle oder Säulen. Schmelzpunkt 92 bis 94° (Besthorn und O. Fischer); 114° [Bernthsen [5]), Osann [6])].

$C_{14}H_{11}N.HCl$. Schöne, gelbe Blättchen.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat geht das Methylacridin in eine Chinolintricarbonsäure, $C_9H_4N(COOH)_3$, über (Bernthsen, Bender und Traube [7]).

Bei der Reduction mit Zink und Salzsäure liefert das Methylacridin das nicht basische Hydromethylacridin, $C_{14}H_{13}N$.

Wird Methylacridin mit Salpetersäure von 1,33 spec. Gew. gekocht, so entsteht Trinitro-acridin-carbonsäure, $C_{14}H_6N_4O_8$.

$C_{14}H_{11}N.CH_3J$. Rothe Nadeln. Schmelzpunkt 185°. — $C_{14}H_{11}N.CH_3OH$. Weisse Krystalle. Schmelzpunkt 187°.

ms-Isobutylacridin, $C_{13}H_8N(C_4H_9)$. Entsteht beim Erhitzen eines Gemenges von Diphenylamin, Isovaleriansäure und Chlorzink (Bernthsen und Traube [8]).

Weisse, krystallinische Masse oder langsam erstarrendes Oel.

$C_{17}H_{17}N.HCl$. Dunkelgelbe Säulen. Schmelzpunkt 191°. — $C_{17}H_{17}N.HNO_3$. Orangegelbe Säulen. Schmelzpunkt 139°. — $C_{17}H_{17}N.H_2CrO_4$. Orangerothe, kleine Nädelchen. Schmelzpunkt 100°.

ms-Methylacridinchloral (ω-Trichlor-β-oxypropylacridin), $C_{13}H_8N.CH_2.CH.OH.CCl_3$. Entsteht beim Erwärmen von ms-Methylacridin mit Chloral in Benzollösung (Bernthsen und Muhlert [9]).

[1]) B. (1884) 17, 1370. — [2]) B. (1883) 16, 1808 u. B. (1882) 15, 3011 u. A. 224, 34. — [3]) B. (1883) 16, 68 u. 1820. — [4]) A. 192, 29. — [5]) A. 224, 35. — [6]) B. (1886) 19, 427. — [7]) A. 224, 36. — [8]) B. (1884) 17, 1508 u. A. 224, 42. — [9]) B. (1887) 20, 1543.

Blassgelbe, schräg abgeschnittene, derbe Nadeln oder Säulen. Färbt sich, auf 200° erhitzt, dunkler und zerfällt, höher erhitzt, wieder in Methylacridin und Chloral. Kaum basisch. In concentrirter Schwefelsäure mit prächtig grüngelber Fluorescenz löslich. Wird durch Natronlauge in wässerig alkoholischer Lösung in die ms-Acridylacrylsäure, $C_{13}H_8N.CH:CH.COOH$ (s. d.), übergeführt.

B-3-Methylacridin, $C_{13}H_8N.CH_3$. Entsteht beim Erhitzen des Phenyldiamido-p-ditolylmethans, $C_6H_5.CH[C_6H_3(CH_3)NH_2]_2$, mit Zinkstaub, neben Paratoluidin (Ullmann [1]).

Glänzende, gelbliche Nadeln. Schmelzpunkt 131 bis 132°. Wirkt angreifend auf die Schleimhäute. Die schwefelsaure Lösung fluorescirt blaugrün.

ms-B-3-Dimethylacridin, $C_{13}H_7N(CH_3)_2$. Entsteht beim Erhitzen von Phenyl-p-Toluidin, $C_6H_5NH.C_6H_4CH_3$, mit Eisessig und Chlorzink (Bonna [2]).

Nadeln oder Prismen. Schmelzpunkt 122 bis 123°.

$C_{15}H_{13}N.HCl$. Nadeln. — $C_{15}H_{13}N.HJ$. Orangerothe Nadeln. — $C_{15}H_{13}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$. Braune Krystalle.

Aldehyde der Acridinreihe.

Von Aldehyden der Acridinreihe ist bisher nur ein einziger bekannt, der entsteht durch gemässigte Oxydation der Acridylacrylsäure, $C_{13}H_8N.CH:CH.COOH$.

ms-Acridylaldehyd, $C_{13}H_8N.CHO$. Entsteht beim Auflösen der Acridylacrylsäure in Sodalösung, Ueberschichten der Lösung mit Benzol und Hinzufügen einer Kaliumpermanganatlösung bei 0° unter häufigem Umschütteln (Bernthsen und Muhlert [3]).

Feine, gelbe, seideglänzende Nadeln. Schmelzpunkt 139 bis 140°. Destillirt, höher erhitzt, theilweise unzersetzt. Wirkt stark reizend auf die Schleimhäute. In Wasser nur wenig, mit schwach weingelber Farbe und mit blauer Fluorescenz löslich. Oxydirt sich in feuchtem Zustande an der Luft, und in salzsaurer Lösung langsam zur ms-Acridincarbonsäure, $C_{13}H_8N.COOH$ (s. d.). Wirkt reducirend auf eine alkalische Silberlösung.

$C_{14}H_9ON.HCl$. Gelbrothbraune, grosse Säulen, mit schwach bläulichem Reflex. Bei 160 bis 180° sich zersetzend. Durch Wasser theilweise zersetzt.

Der ms-Acridylaldehyd vereinigt sich mit Phenylhydrazin zu einem Hydrazon, das feine, sechsseitige Blättchen von der Farbe des Schwefelantimons bildet, und deren Salze in Lösung violettblau gefärbt sind:

---

[1]) J. pr. Ch. 36, 265. — [2]) A. 239, 63. — [3]) B. (1887) 20, 1547.

$C_{20}H_{15}N_3 . H_2SO_4$. Feine, violette, metallisch glänzende Nädelchen. Nach Bernthsen [1]) besitzt die hier entstandene Verbindung wahrscheinlich nicht die Zusammensetzung eines Hydrazons, sondern die eines Benzolazomethylacridins, $C_6H_5N : N . CH_2C_{13}H_8N$.

Säuren der Acridinreihe.

Säuren der Acridinreihe können erhalten werden:

1) Durch Oxydation des ms-Acridylaldehydes, mittelst Silberoxyd.

2) Eine Bildung einer einfachen Acridincarbonsäure aus einer homologen Acridinbase ist bisher nicht möglich gewesen. Die einzige Acridinbase, das ms-Methylacridin, $C_{13}H_8N . CH_3$, die durch Salpetersäure zu der entsprechenden Carbonsäure oxydirt werden kann, wird dabei gleichzeitig nitrirt, so dass eine Trinitroacridincarbonsäure, $C_{13}H_5N(NO_2)_3COOH$, entsteht.

3) Eine ungesättigte Säure der Acridinreihe, die ms-Acridylacrylsäure, $C_{13}H_8N . CH : CH . COOH$, entsteht bei der Einwirkung von Alkalihydroxyden auf das ms-Methylacridinchloral:

$$C_{13}H_8N . CH_2 . CH . OH . CCl_3 + 4 KOH = C_{13}H_8N . CH : CH . COOK + 3 KCl + 3 H_2O.$$

ms-Acridincarbonsäure, $C_{13}H_8N . COOH$. Entsteht bei der Einwirkung von Silberoxyd auf den ms-Acridylaldehyd in alkalischer Lösung (Bernthsen und Muhlert [2]). (Die unmittelbare Ueberführung des ms-Methylacridins in diese Säure ist nicht möglich, vgl. beim ms-Methylacridin, sowie auch Bernthsen und Hess [3]).

Schön atlasglänzende, gelbe Nadeln. Ueber 300° in Acridin und Kohlensäure zerfallend. Bildet mit Säuren keine Salze mehr; die Lösungen in Säuren fluoresciren nicht. Die Lösungen der Alkalisalze zeigen schön blaue Fluorescenz.

Trinitroacridincarbonsäure, $C_{13}H_5N(NO_2)_3COOH$. Entsteht beim Erhitzen des ms-Methylacridins mit Salpetersäure (Bernthsen [4]).

Gelbe, glänzende Prismen.

ms-Acridylacrylsäure, $C_{13}H_8N . CH : CH . COOH$. Das Natriumsalz dieser Säure entsteht bei der Einwirkung von viel überschüssiger, 20proc. Natronlauge auf das ms-Methylacridinchloral, bei Gegenwart von Alkohol (Bernthsen und Muhlert [5]).

Gelbes, in den üblichen Lösungsmitteln fast unlösliches, krystallinisches Pulver. Zeigt sauren und basischen Charakter. Zerfällt beim Erhitzen auf 208°, unter Abspaltung von Kohlensäure. Wird durch

[1]) B. (1888) 21, 743. — [2]) B. (1887) 20, 1549. — [3]) B. (1885) 18, 699. — [4]) A. 224, 40. — [5]) B. (1887) 20, 1544.

Zinkstaub und Salzsäure anscheinend zu einer Hydroacridylacrylsäure, $C_{13}H_8 . H_2 . N . CH : CH . COOH$, reducirt; wird in alkalischer Lösung durch Kaliumpermanganat zum ms-Acridylaldehyd, $C_{13}H_8N . CHO$, oxydirt.

Die Lösungen der Metallsalze der Säure sind gelb gefärbt, und zeigen bei grösserer Verdünnung eine schön grüne Fluorescenz.

$C_{16}H_{10}NO_2Ag$. Gelber, amorpher Niederschlag. — $C_{16}H_{11}O_2N . HCl$. Flache Nadeln. Die Lösungen in Säuren sind weingelb gefärbt, fluoresciren aber nicht.

Phenylacridinverbindungen.

Nach der Theorie kann es nur ein Phenylacridin, welches die Phenylgruppe am Pyridinkern des Acridins enthält, geben. Dieses ist bekannt.

Das Phenylacridin entsteht beim Erhitzen von Diphenylamin mit Benzoësäure und Chlorzink:

$$(C_6H_5)_2NH + C_6H_5 . CO_2H = 2H_2O + C_{19}H_{13}N.$$

Erhitzt man Diphenylamin mit Chlorzink und mit Phtalsäure, so entsteht ein carboxylirtes Phenylacridin.

ms-Phenylacridin, $C_{13}H_8NC_6H_5$. Bildet sich beim Erhitzen von salzsaurem Diphenylamin mit Benzonitril: $C_6H_5CN + NH(C_6H_5)_2 . HCl = C_{19}H_{13}N + NH_4Cl$ (Bernthsen[1]).

Bei niederen Temperaturen (180 bis 190°) entsteht hier erst eine Amidinbase: das Benzenylisodiphenylamidin oder Benzimiddiphenylamid:

$$C_6H_5-C\begin{cases}N-H \\ N<\begin{matrix}C_6H_5, \\ C_6H_5\end{matrix}\end{cases}$$

nach der Gleichung:

$$C_6H_5-C\equiv N + NH(C_6H_5)_2 = C_6H_5C\begin{cases}NH \\ N(C_6H_5)_2.\end{cases}$$

Das salzsaure Benzenyldiphenylamidin liefert beim Erhitzen auf 240 bis 250° Salmiak und Phenylacridin (Bernthsen[2]):

$$C_6H_5-C\begin{cases}NH \\ N(C_6H_5)_2\end{cases} + HCl = NH_4Cl + C_{19}H_{13}N.$$

Phenylacridin entsteht ebenfalls beim Erhitzen von Benzoyldiphenylamin, $(C_6H_5)_2N . CO . C_6H_5$, mit dem gleichen Gewicht Chlor-

[1]) B. (1883) **16**, 767 u. A. **192**, 19. — [2]) B. (1882) **15**, 3012.

zink, während 10 Stunden auf 260 bis 280°, oder von Diphenylamin mit Benzoësäure und Chlorzink:

$$(C_6H_5)_2N.CO.C_6H_5 = H_2O + C_{19}H_{13}N$$ (Bernthsen[1]), und:

$$(C_6H_5)_2NH + C_6H_5.COOH = 2\,H_2O + C_{19}H_{13}N.$$

Phenylacridin entsteht auch in geringer Menge bei der Einwirkung von Benzotrichlorid auf Diphenylamin (Bernthsen und Bender[1]):

$$C_6H_5.CCl_3 + (C_6H_5)_2NH = 3\,HCl + C_{19}H_{13}N.$$

Ferner auch beim Erhitzen von Zimmtsäure mit Diphenylamin und Chlorzink (Bernthsen[2]).

Phenylacridin entsteht ferner beim Behandeln des Chrysanilins mit salpetriger Säure und Alkohol (O. Fischer und Körner[3]):

$$C_{19}H_{11}(NH_2)_2N + 2\,HNO_2 + 2\,C_2H_6O$$
$$= 2\,C_2H_4O + 2\,N_2 + C_{19}H_{13}N + 4\,H_2O.$$

Phenylacridin entsteht endlich auch beim Erhitzen der Acridylbenzoësäure mit Natronkalk (Bernthsen und Traube[4]):

$$C_{19}H_{12}(CO_2H)N = C_{19}H_{13}N + CO_2.$$

Tafelförmige, monokline Krystalle oder Prismen. Die Base ist leicht löslich in Benzol, mässig leicht in Aether, in kaltem Alkohol dagegen schwer und auch in heissem Alkohol relativ wenig löslich. Die Prismen enthalten Krystallbenzol. Schmelzpunkt 179 bis 180°. Siedepunkt über 400°.

Die Lösungen der Base in Säuren zeigen eine der des Fluoresceïns sehr ähnliche Fluorescenz, welche besonders stark hervortritt, wenn die Lösung des betreffenden Salzes in Wasser gegossen wird. Tertiäre Base. ms-Phenylacridin wird durch Kaliumpermanganat in saurer Lösung zu Phenylchinolinmono- und dicarbonsäure, und durch Chromsäure zu Benzoësäure oxydirt.

$C_{19}H_{13}N.HCl$. Lange, schöne, gelbrothe Prismen. Schmelzpunkt über 220°. (Enthält $3\,H_2O$, Claus und Nicolaysen[5]). — $(C_{19}H_{13}N.HCl)_2PtCl_4$. Gelbrothe Prismen.

Methylphenylacridiniumjodid, $C_{19}H_{13}N.CH_3J$. Schwarz glänzende Krystalle, fein zerrieben, ein zinnoberrothes Pulver bildend. Zerfällt beim Erhitzen wieder glatt in seine Componenten (Osann[6]). Bildet mit Silberoxyd oder mit Alkalien:

$C_{19}H_{13}N.CH_3OH$. Farblose, prismatische Krystalle. Schmelzpunkt 108°. Zerfällt beim Erhitzen in Phenylacridin und Methylalkohol. Stärker basisch als Phenylacridin (Bernthsen und Bender[7]).

$(C_{19}H_{13}N.CH_3Cl)_2PtCl_4$. Gelbe Krystalle.

---

[1]) B. (1883) 16, 767 u. 1803 u. A. 224, 28. — [2]) B. (1887) 20, 1552. — [3]) B. (1884) 17, 206 u. A. 226, 184. — [4]) A. 224, 50. — [5]) B. (1885) 18, 2712. — [6]) B. (1886) 19, 427. — [7]) B. (1883) 16, 1812; (1884) 17, 1947; A. 224, 20 ff.

ms-Phenyl-B-3-methylacridin, $C_{13}H_7NC_6H_5.CH_3$. Entsteht beim Erhitzen von Phenylparatoluidin, $C_6H_5.NH.C_6H_4CH_3$, mit Benzoësäure und Chlorzink (Bonna [1]).

Nadeln. Schmelzpunkt 135 bis 136°. Wird durch Chromsäure in schwefelsaurer Lösung zu ms-Phenyl-B-3-acridincarbonsäure, $C_{13}H_7NC_6H_5.COOH$ (s. d.), oxydirt.

$C_{20}H_{15}N.HJ$. Gelblichrother Niederschlag. — $(C_{20}H_{15}N)_2H_2SO_3$. Orangegelber Niederschlag. — $C_{20}H_{15}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$. Rothe Nadeln.

Derivate des ms-Phenylacridins.

Phenylacridindisulfosäure, $C_{19}H_{11}N(SO_3H)_2$. Durch unmittelbare Sulfurirung des Phenylacridins erhalten (Bernthsen und Traube [2]).

$C_{19}H_{11}N(SO_3Na)_2$. Nadeln.

Dinitrophenylacridin, $C_{19}H_{11}(NO_2)_2N$. Salpetersäure führt das Acridin in schwefelsaurer Lösung in Dinitrophenylacridin über (Bernthsen und Traube [3]).

Hellgelbe Krystalle. Liefert bei der Reduction Diamidophenylacridin.

Trinitrophenylacridin, $C_{19}H_{10}(NO_2)_3N$. Entsteht beim Eintragen einer warmen Lösung von Phenylacridin in Schwefelsäure in rauchende Salpetersäure (Bernthsen, Bender und Traube [3]).

Gelbe, mikroskopische Nadeln.

ms-Phenyl-B-3-oxyacridin, $C_{13}H_7N(OH)C_6H_5$. Entsteht beim Erhitzen von Para-Oxydiphenylamin mit Benzoësäure und Chlorzink (Hess und Bernthsen [4]). Entsteht ferner auch beim Erhitzen des ms-Phenyl-B-3-amidoacridins mit concentrirter Salzsäure auf 160 bis bis 180° (Hess und Bernthsen [4]).

Dünne, gelbe Täfelchen, Blättchen oder Prismen. Zersetzt sich bei ca. 275°, gleichzeitig schmelzend. Zeigt die Eigenschaften einer Base und eines Phenols.

$C_{13}H_7N(C_6H_5).OC_2H_3O$. Stark glänzende, derbe schiefe Prismen. Schmelzpunkt 173 bis 174°.

ms-Paraamidophenylacridin, $C_{13}H_8N.C_6H_4NH_2$. Entsteht in sehr kleiner Menge beim Erhitzen von Diphenylamin, Paraamidobenzoësäure und Chlorzink (Hess und Bernthsen [5]).

Kleine, prismatische, gelbe Krystalle. Schmelzpunkt 215 bis 220°.

ms-Phenyl-B-3-amidoacridin, $C_{13}H_7N(NH_2)C_6H_5$. Entsteht beim Erhitzen von Paraamidodiphenylamin mit Benzoësäure und Chlorzink (Hess und Bernthsen [6]).

---

[1]) A. 239, 60. — [2]) A. 224, 32. — [3]) Ibid. 29. — [4]) B. (1885) 18, 695. — [5]) Ibid. 697. — [6]) Ibid. 692.

Gelber, amorpher Körper. Die Lösungen der Salze sind roth und zeigen keine Fluorescenz. Die Lösung der freien Base im Benzol oder Aether zeigt prachtvoll grüne Fluorescenz. Das ms-Phenyl-B-3-amidoacridin zeigt die Eigenschaften eines Farbstoffes und färbt Seide hellgelblichbraun. Wird beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 160 bis 180° in das ms-Phenyl-B-3-oxyacridin, $C_{13}H_7N(OH)C_6H_5$, übergeführt (Hess und Bernthsen[1]),

Chrysanilin, $C_{19}H_{11}N(NH_2)_2$. Diparaamido-ms-phenylacridin:

N
NH_2
C
NH_2

Das Chrysanilin wurde von Nicholson[2]) im Jahre 1862 als Nebenproduct bei der Fuchsinfabrikation nach dem Arsensäureverfahren entdeckt. A. W. Hofmann[3]) hat diesen schönen Farbstoff, der als Nitrat unter dem Namen Phosphin in den Handel gebracht wurde, näher untersucht, und Derivate des Chrysanilins dargestellt. A. W. Hofmann hatte für das Chrysanilin die Formel $C_{20}H_{17}N_3$ aufgestellt, die nach den heutigen Anschauungen wahrscheinlich dem dem Chrysanilin des Handels beigemengten Chrysotoluidin zukommt.

In der Industrie hat der Farbstoff wegen seines hohen Preises nie viel Anwendung gefunden. Unter O. Fischer's Leitung beschäftigte sich im Jahre 1881 W. Claus mit dem Chrysanilin, und stellte aus dem Körper durch Behandlung mit Salzsäure das Chrysophenol dar. 1884 gelang es O. Fischer und G. Körner[4]), die Constitution des Chrysanilins aufzuklären.

Das Chrysanilin entsteht beim Fuchsinprocess.

Zur Erklärung der Entstehungsweise des Chrysanilins beim Rosanilinprocess nimmt O. Fischer an, dass das Chrysanilin aus p-Toluidin und Anilin entsteht, indem der aus dem Paratoluidin, $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{CH_3}$ durch Oxydation gebildete Paraamidobenzaldehyd, $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{COH}$, mit zwei Molecülen Anilin einerseits Paraleukanilin (Paracondensation), anderer-

---

[1]) B. (1885) 18, 695. — [2]) Zeitschr. f. Chem. 1863, 33. — [3]) B. (1869) 2, 378. — [4]) B. (1884) 17, 203.

seits ein Isomeres dieses letzteren Körpers erzeugt (Orthoparacondensation), wie folgende Formeln darthun:

I. $C_6H_4(COH)(NH_2)$ (para) $+ 2\,C_6H_5NH_2 =$ $H_2N \cdot C_6H_4 - CH(C_6H_4NH_2) - C_6H_4 \cdot NH_2 + H_2O$

Paraleukanilin

II. $C_6H_4(COH)(NH_2)$ $+ 2\,C_6H_5NH_2 =$ $(NH_2)C_6H_4 - CH(C_6H_4NH_2) - C_6H_4(NH_2) + H_2O$

Orthodiparatriamidotriphenylmethan.

Diese letztere Substanz liefert dann durch weitere Oxydation: Chrysanilin (siehe unten).

Man kann sich aber auch vorstellen, dass bei der Chrysanilinbildung das Orthotoluidin (und nicht das Paratoluidin) die Bildung des Orthodiparatriamidotriphenylmethans hervorruft, und diese Auffassung ist wohl die wahrscheinlichste, im Sinne folgender Formel:

$C_6H_4(NH_2)(CH_3) + 2\,C_6H_5NH_2 - 4\,H$

$= (NH_2)C_6H_4 - CH(C_6H_4NH_2) - C_6H_4NH_2$

o-p-p-Triamidotriphenylmethan

Drittens könnte man auch annehmen, dass sich in der Fuchsinschmelze Amidodiphenylamin, $N \begin{cases} C_6H_4NH_2 \\ C_6H_5 \\ H \end{cases}$, bildet und aus diesem

mit der aus Toluidin gebildeten **Amidobenzoësäure**, $C_6H_4{NH_2 \atop COOH}$, das Chrysanilin sich in derselben Weise aufbaut, wie das Phenylacridin aus Diphenylamin und Benzoësäure:

$$= 2\,H_2O +$$

Möglicherweise kommen bei der Bildung des Chrysanilins in der Fuchsinschmelze alle diese drei Bildungsweisen zur Geltung.

Chrysanilin entsteht ferner beim Erhitzen des **Renouf**'schen[1]) o-p-p-Triamidotriphenylmethans, $C{\small\begin{matrix} C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4NH_2 \\ H \end{matrix}}$ (aus Orthonitrobenzaldehyd und Anilin) mit Arsensäure auf 180 bis 190° (**O. Fischer** und **Körner**[2]).

Durch diese Bildungsweise des Chrysanilins ist die Stellung der Amidogruppen im Chrysanilin bestimmt, da beide sich zum **Methankohlenstoff** in der Parastellung befinden müssen. Danach verläuft die Reaction folgendermaassen:

$$+ 2\,O = \qquad + 2\,H_2O$$

Chrysanilin wird rein erhalten durch Verseifen der Diacetylverbindung des rohen Chrysanilins mit verdünnter Salzsäure (**Anschütz** und **Müller**[3]).

---

[1]) B. (1883) **16**, 1304; B. (1884) **17**, 208. — [2]) A. **226**, 188. — [3]) B. (1884) 17, 435.

Eigenschaften des Chrysanilins (A. W. Hofmann, O. Fischer, G. Körner).

Prachtvoll sternförmige Krystalle von goldgelber Farbe, krystallisirt aus Benzollösung mit Krystallbenzol. Bei längerem Stehen geht ein Theil des Krystallbenzols verloren. Aus der gereinigten Benzolverbindung lässt sich das Chrysanilin durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in langen, goldgelben Nadeln erhalten. Reines Chrysanilin ist sehr beständig, Schmelzpunkt 267 bis 270°, und destillirt in kleinen Mengen unzersetzt (O. Fischer, Körner).

Das Chrysanilin ist leicht löslich in Alkohol und Aether, nur wenig in Wasser. Es ist eine schwache Base, welche mit ein und zwei Aequivalenten Säure Salze bildet. Das Phosphin färbt Seide und Wolle goldgelb. Wird beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure in Chrysophenol übergeführt.

Beim Erhitzen mit Jodmethyl oder Jodäthyl lassen sich drei Atome Wasserstoff in dem Chrysanilin durch drei Methyl- resp. Aethylgruppen ersetzen. Giebt diazotirt und mit Alkohol behandelt Phenylacridin (O. Fischer und Körner, s. S. 519).

Bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure liefert das Chrysanilin anscheinend Carbonsäuren, welche mit Kalk destillirt u. a. Acridin und wahrscheinlich Amidoacridin bilden (Anschütz[1]).

$C_{19}H_{15}N_3 . 2HCl$. Schuppiger Niederschlag. — $C_{19}H_{15}N_3HCl$. Gelbes Krystallpulver. Aus dem vorigen Salze beim Erhitzen auf 160 bis 180° entstehend. Die in Wasser schwer löslichen salpetersauren Salze (einfach und zweifach saure Chrysanilinnitrate) bilden schöne, rubinrothe Nadeln. Sie bilden das Phosphin des Handels (A. W. Hofmann[2]). — $C_{19}H_{15}N_3 . 2C_6H_2(NO_2)_3(OH) + H_2O$. Rubinrothe Nadeln (A. W. Hofmann[3]) oder ziegelrothes Pulver (Anschütz[4]).

Trimethylchrysanilin, $C_{19}H_{12}(CH_3)_3N_3$. Beim Erhitzen von Chrysanilin mit Jodmethyl und Holzgeist entsteht das Salz $C_{19}H_{12}(CH_3)_3N_3 . 2HJ$ (A. W. Hofmann[5]).

Rothe Nadeln. Mit Ammoniak liefert es das in gelben Nadeln krystallisirende Salz $C_{19}H_{12}(CH_3)_3N_3 . HJ$.

Die freie Base, aus dem Jodür durch Zusatz von Silberoxyd abgeschieden, bildet ein amorphes, braungelbes Pulver, welches in Wasser unlöslich ist, dagegen von Alkohol aufgenommen wird. Das Nitrat und Pikrat sind schwer löslich. Das Platindoppelsalz, $C_{22}H_{21}N_3 . 2HCl . PtCl_4$, bildet Nadeln.

---

[1]) B. (1884) 17, 436. — [2]) Jahresber. 1862, 346. — [3]) B. (1869) 2, 370. — [4]) B. (1884) 17, 439. — [5]) B. (1869) 2, 378.

Triäthylchrysanilin, $C_{19}H_{12}(C_2H_5)_3N_3$. Wie Trimethylchrysanilin erhalten (Hofmann).

Das Jodür, $C_{25}H_{27}N_3.2HJ + 1\frac{1}{2}H_2O$, bildet Krystalle. Das Platindoppelsalz, $C_{25}H_{27}N_3.2HClPtCl_4$ bildet in Wasser wenig lösliche Nadeln.

Isochrysanilin, Diamidophenylacridin, $C_{19}H_{11}N(NH_2)_2$ (Traube[1]).

Bei der Reduction von Dinitrophenylacridin mit Zinnchlorür erhalten; liefert ein schwer lösliches Pikrat.

Triamidophenylacridin, $C_{19}H_{10}N(NH_2)_3$ (Bender und Traube[1]).

Bei der Reduction von Trinitrophenylacridin, $C_{19}H_{10}(NO_2)_3N$, mit Zinn und Salzsäure oder Zinkstaub und Eisessig entstehend.

Farbbase, welche durch Oxydation der reducirten Flüssigkeit entsteht und Seide gelb färbt.

Diacetylchrysanilin, $C_{19}H_{13}N_3(C_2H_3O)_2$. Diacetyl-diamidophenylacridin (Anschütz und Müller[2]).

Mikroskopische Nädelchen. Wird durch Kochen mit verdünnter Salzsäure verseift und in salzsaures Chrysanilin umgewandelt.

Salzsaures Diacetylchrysanilin, $C_{19}H_{13}N_3(C_2H_3O)_2.HCl$. Gelbe Flocken, aus mikroskopisch kleinen gelben Nadeln bestehend. In heissem Wasser leicht löslich. Färbt Wolle und Seide hellgelb (Anschütz und Müller[2]).

$C_{19}H_{13}N_3 . (C_2H_3O)_2 . NO_3H$. Schwer lösliches Salz (Anschütz und Müller).

Beim Erhitzen der Nitrobenzoylchloride mit Diphenylamin oder mit Nitrodiphenylaminen entstehen dem Chrysanilin ähnliche Farbstoffe, die indessen keine technische Bedeutung erlangt haben (Ewer und Pick[3]).

Chrysophenol, $C_{19}H_{13}N_2(OH) + H_2O$. Entsteht beim Erhitzen des Chrysanilins mit concentrirter Salzsäure auf 180° (O. Fischer und G. Körner[4]).

Kleine, gelbrothe Nadeln.

Benzoflavin (Diamido-ms-phenylacridin), $C_{13}H_6NC_6H_5(NH_2)_2$. Entsteht, indem zunächst Benzaldehyd mit Metaphenylendiamin (das als Sulfat zur Anwendung kommt) zu einem Tetraamidotriphenylmethan vereinigt wird:

$$C_6H_5CHO + 2C_6H_4(NH_2)_2 = C\begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_3(NH_2)_2 \\ C_6H_3(NH_2)_2 \\ H \end{cases} + H_2O.$$

---

[1]) A. **224**, 29 f. — [2]) B. (1884) **17**, 433. — [3]) D. R.-P., Kl. 22, Nr. 29142 vom 1. April 1884 (erloschen December 1884). — [4]) A. **226**, 181.

Wird dieses Tetraamidotriphenylmethan mit Säuren behandelt, so wird ein Molecül Ammoniak abgespalten und es entsteht ein symmetrisches Diamidodihydrophenylacridin:

$$H_2N \; NH_2 \; NH_2 \; NH_2 \; \overset{H}{C} \; C_6H_5 \quad = \quad H_2N \; \overset{H}{N} \; NH_2 \; C.H \; C_6H_5 \quad + NH_3.$$

Dieses Diamidodihydrophenylacridin kann endlich durch Oxydation, z. B. durch Einwirkung von Eisenchlorid, in das Diamidophenylacridin oder Benzoflavin übergeführt werden.

Durch Einwirkung des Benzaldehydes auf Metatoluylendiamin wird in gleicher Weise eine homologe Verbindung gewonnen. Ferner können auch homologe oder substituirte Benzaldehyde (Toluylaldehyd, Paranitrobenzaldehyd) zu dieser Reaction verwandt werden. Die erhaltenen Hydroacridinverbindungen werden zum Theil schon durch den Sauerstoff der Luft, schneller durch Eisenchlorid, zu Acridinbasen oxydirt [Ch. Rudolph [1]), Oehler [1])].

Benzoflavin bildet ein gelbes Pulver; färbt Wolle und Seide rein gelb. Die Färbung wird durch concentrirte Salzsäure orange. Benzoflavin ist nicht sehr lichtecht.

Phenylacridincarbonsäuren.

Phenylacridincarbonsäuren können erhalten werden:

1) Durch Oxydation des ms-Phenyl-B-3-methylacridins, und

2) Synthetisch die Acridylbenzoësäure durch Erhitzen von Diphenylamin mit Phtalsäureanhydrid.

ms-Phenyl-B-3-acridincarbonsäure, $C_{13}H_7N(C_6H_5)COOH$. Durch Oxydation des ms-Phenyl-B-3-methylacridins, $C_{13}H_7NC_6H_5.CH_3$, mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung erhalten (Bonna [2]).

Krystalle. Schmelzpunkt 252 bis 255° (unter Zersetzung).

$(C_{19}H_{12}NCOO)_2Ba$. Krystallpulver. — $C_{19}H_{12}NCOOAg$. Gelbe Lamellen.

Acridylbenzoësäure, $C_{13}H_8N.C_6H_4.CO_2H$. Entsteht beim Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Diphenylamin und Chlorzink (Bernthsen und Traube [3]):

[1]) D. R.-P., Kl. 22, Nr. 43714 vom 28. Juli 1887; Nr. 43720 vom 27. October 1887; Nr. 45294 vom 20. December 1887; Nr. 45298 vom 22. Januar 1888. Vgl. auch B. (1888) 21, R. 556 f. u. 918 f. — [2]) A. 239, 62. — [3]) B. (1884) 17, 1510 u. A. 224, 45.

$$(C_6H_5)_2NH + C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}O = H_2O + (C_6H_4)_2N.C.C_6H_4.COOH.$$

Gelbe Nadeln. In Wasser nahezu unlöslich, schwer löslich in Alkohol. Einbasische Säure. Leicht löslich auch in verdünnten Säuren mit grüner Fluorescenz. Die verdünnten Lösungen der Alkalisalze zeigen blaue Fluorescenz, die durch Säuren in eine grüne umgewandelt wird.

Beim Erhitzen mit Natronkalk entsteht Phenylacridin, $C_{19}H_{13}N$.

$C_{20}H_{13}NO_2.HCl$. Dunkelgelbe, lange Nadeln. — $C_{20}H_{12}NO_2Na + 1^1/_2H_2O$. Perlmutterglänzende Nadeln oder Blätter.

Hydroderivate des Acridins und seiner Homologen.

Bei der nicht zu heftigen Einwirkung von Reductionsmitteln nimmt das Acridin zwei Atome Wasserstoff auf und verwandelt sich in ein Dihydroproduct, das Hydroacridin.

Die Dihydroacridine sind zum Unterschiede vom Acridin keine Basen mehr. Dieser Umstand ist darauf zurückzuführen, dass der Stickstoff Wasserstoff aufnimmt und die entstandene Imidogruppe in der hier vorliegenden Verbindung ihre sauren Eigenschaften äussert.

Man nimmt ferner an, dass bei der Reduction des Acridins zu Hydroacridin eine Stickstoffkohlenstoffbindung gelöst wird und sich sowohl der Stickstoff wie der Kohlenstoff mit Wasserstoff sättigen, wie dies folgende Formeln zeigen:

$$HC\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup C_6H_4 \diagdown}{\diagdown C_6H_4 \diagup}N \qquad H_2C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup C_6H_4 \diagdown}{\diagdown C_6H_4 \diagup}NH$$

Acridin — Hydroacridin

Das Hydroacridin zeigt eine gewisse Aehnlichkeit mit dem ebenfalls nicht basischen Carbazol:

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup C_6H_4 \diagdown}{\diagdown C_6H_4 \diagup}NH.$$

Wird letzteres als Diphenylenimid aufgefasst, so lässt sich das Hydroacridin als Methylencarbazol oder Imidodiphenylenmethan bezeichnen.

Aehnliches gilt auch für die Homologen des Hydroacridins:

$$RHC\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup C_6H_4 \diagdown}{\diagdown C_6H_4 \diagup}NH.$$

Hydroacridin, $C_{13}H_{11}N$:

$$CH_2\langle{}^{C_6H_4}_{C_6H_4}\rangle NH.$$

Entsteht bei der Einwirkung von Reductionsmitteln (Natriumamalgam, Zink und Salzsäure etc.) auf Acridin [Gräbe und Caro[1]); Bernthsen und Bender[2])].

Farblose Säulen. Schmelzpunkt 169°. Unzersetzt sublimirbar. Zerfällt im Rohr auf 300° erhitzt in Wasserstoff und Acridin. In Alkohol und Aether löslich. In verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure auch beim Erhitzen nicht löslich. Wird von concentrirter Schwefelsäure in der Kälte gelöst, durch Wasser aber unverändert wieder ausgefällt. Beim Erwärmen der schwefelsauren Lösung auf 100° entsteht Acridinsulfat. Wird auch durch Kaliumchromat und Schwefelsäure, sowie durch Silbernitrat zu Acridin oxydirt. Natriumamalgam verwandelt das Hydroacridin in kochender, alkoholischer Lösung in unlösliches Hydroacridin. Beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor wird Acridinoctohydrür, $C_{13}H_{17}N$, gebildet (Gräbe[3]).

Unlösliches Acridin, $C_{26}H_{20}N_2$. Entsteht beim Behandeln einer kochenden, alkoholischen Lösung von Acridin oder Hydroacridin mit Natriumamalgam, neben Hydroacridin [Gräbe und Caro[4]); Bernthsen und Bender[5])].

Farblos. Zerfällt beim Sublimiren in Acridin und Hydroacridin.

Hydromethylacridin, $CH_3.HC\langle{}^{C_6H_4}_{C_6H_4}\rangle NH.$

Aus Methylacridin beim Behandeln mit Zink und Salzsäure (Bernthsen und Bender[6]).

Hydrobutylacridin, $C_{13}H_{10}N(C_4H_9)$. Wird erhalten durch Behandlung des salzsauren Butylacridins mit Zinkstaub (Traube[7]).

Weisse Blättchen. Schmelzpunkt 98 bis 100°.

B-1-3-Diamido-ms-ketodihydroacridin, $C_{13}H_7ON(NH_2)_2$. Entsteht bei der Reduction der Dinitrodiphenylaminorthocarbonsäure, $COOH.C_6H_4NH.C_6H_3(NO_2)_2$, mit Zinn und alkoholischer Salzsäure (Jourdan[8]).

Schwach gelbliche, platte Nadeln. Schmelzpunkt 222 bis 223°.

$C_{13}H_{11}ON_3.HCl$. Farblose, dünne Nädelchen.

B-1-Chlor-B-1-3-diamido-ms-ketodihydroacridin, $C_{13}H_6ONCl(NH_2)_2$. Entsteht bei der Reduction des Chlordinitrodiphenyl-

---

1) A. 158, 278. — 2) B. (1883) 16, 1816 u. 1972. — 3) B. (1883) 16, 2828. — 4) A. 158, 28. — 5) B. (1883) 16, 1973. — 6) B. (1883) 16, 1815. — 7) B. (1884) 71, 1510 u. A. 224, 45. — 8) B. (1885) 18, 1450.

aminorthocarbonsäure mittelst Zinnchlorür und alkoholischer Salzsäure (Jourdan [1]).

Glänzende, grünliche Krystalle, die durch Behandeln mit Thierkohle entfärbt werden. Schmelzpunkt 230°. Basisch.

Acridinoctohydrür, $C_{13}H_{17}N$. Durch Reduction des Acridins oder Hydroacridins mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entstehend (Gräbe [2]).

Farblose Blättchen oder lange Tafeln. Schmelzpunkt 48°, Siedepunkt 320° (corr.).

$C_{13}H_{17}N.HCl$. Farblose Tafeln.

Hydroderivate des Phenylacridins.

Für die Dihydroderivate des Phenylacridins gilt das im Allgemeinen für die Homologen des Hydroacridins Angeführte, man hat sich nur vorzustellen, dass ein Wasserstoffatom des Methylens (R) durch Phenyl substituirt ist:

$$CHR\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\right\rangle NH \qquad CH(C_6H_5)\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\right\rangle NH.$$

Hydrophenylacridin, $C_{19}H_{15}N$. Durch Erhitzen der salzsauren Lösung von Phenylacridin mit Zinkstaub entstehend (Bernthsen und Bender [3]).

Farblose Nadeln. Schmelzpunkt 163 bis 164°. Secundäre Base. Wird leicht durch oxydirende Mittel wieder in Phenylacridin zurück verwandelt.

Methylhydrophenylacridin, $C_{19}H_{14}(CH_3)N$. Aus Hydrophenylacridin und Jodmethyl entstehend (Bernthsen und Bender [3]).

Nadeln oder Prismen. Schmelzpunkt 104°. Entsteht ferner bei der Reduction des salzsauren Methylphenylacridiniumhydroxyds mit Zink und Salzsäure.

Acetylhydrophenylacridin, $C_{19}H_{14}(C_2H_3O)N$. Harte Krystalle. Schmelzpunkt 128° (Bernthsen und Bender [3]).

ms-Phenyl-B-3-amidodihydroacridin. Bei der Behandlung des ms-Phenyl-B-3-amidoacridins mit Zinkstaub und Salzsäure werden zwei Hydroproducte neben einander erhalten. Das eine, noch basische Eigenschaften besitzend, bleibt in der salzsauren Lösung und wird daraus durch Ammoniak gefällt. Es bildet kleine, silberglänzende, weisse Blättchen, Schmelzpunkt 92°.

---

[1]) B. (1885) 18, 1452. — [2]) B. (1883) 16, 2831. — [3]) B. (1883) 16, 1815 u. A. 224, 25.

Das zweite ist in Salzsäure unlöslich, bildet undeutliche, weisse Krystalle, Schmelzpunkt 155 bis 160°. Beide Verbindungen sind bisher nicht weiter untersucht (Hess und Bernthsen[1]).

Hydroacridylbenzoësäure, $C_{13}H_{10}N(C_6H_4CO_2H)$. Bei der Reduction der Acridylbenzoësäure mit Zinkstaub und Natronlauge entstehend (Bernthsen und Traube[2]).

Bräunlich gefärbte Blätter. Schmelzpunkt 160 bis 165° (unter Zersetzung). Wird durch Oxydationsmittel leicht in Acridylbenzoësäure zurück verwandelt. Nicht mehr basisch.

Die Naphtacridine.

Unter Naphtacridinen versteht man Verbindungen, welche an Stelle des einen oder der beiden Benzolkerne des Acridins einen oder zwei Naphtalinkerne substituirt enthalten.

Ist nur ein Benzolkern durch Naphtalin vertreten, so entsteht das Benznaphtacridin, welches folgende Formel besitzt:

$$C_6H_4\langle \overset{N}{\underset{\underset{H}{C}}{|}} \rangle C_{10}H_6.$$

Sind beide Benzolkerne durch Naphtalinkerne ersetzt, so entsteht das Naphtacridin:

$$C_{10}H_6\langle \overset{N}{\underset{\underset{H}{C}}{|}} \rangle C_{10}H_6.$$

β-Naphtacridin, $C_{21}H_{13}N$. Entsteht bei der Einwirkung von β-Naphtylamin, Methylal, Aceton und Salzsäure auf einander (Reed[3]). Als Nebenproducte bilden sich dabei Methylnaphtochinolin und Methylamidonaphtylhydronaphtochinolin, $C_{24}H_{20}N_2$.

Lange, strohgelbe Nadeln. Schmelzpunkt 216°. Die alkoholische Lösung fluorescirt dunkelblau.

$C_{21}H_{13}N . HNO_2$. Nadeln. — $C_{21}H_{13}N . C_6H_2(NO_2)_3OH$. Amorpher, gelber Niederschlag.

Phenylhydronaphtacridin, $C_{27}H_{19}N$. Entsteht beim Erhitzen von Benzaldehyd und β-Naphtylamin, bei Gegenwart von Condensationsmitteln (Claisen[4]).

Schöne Krystalle. Wird durch Oxydation in Phenyl-β-naphtacridin übergeführt (s. d.).

---

[1]) B. (1885) 18, 694. — [2]) A. 224, 50. — [3]) J. pr. Ch. 35, 317. — [4]) A. 237, 261 ff. u. B. (1887) 20, R. 142.

Phenyl-β-naphtacridin, $C_{27}H_{17}N = C_{10}H_6 \langle \overset{N}{\underset{C}{|}} \rangle C_{10}H_6$. Ent-

$\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | \; C_6H_5$

steht beim Schmelzen von β-Dinaphtylamin mit Benzoësäure und Phosphorsäureanhydrid (oder Chlorzink) (Claus und C. Richter[1]).

Phenylnaphtacridin bildet sich beim energischen Erhitzen eines Gemenges von β-Dinaphtylamin mit dem dreifachen Gewichte Benzoylchlorid während acht Stunden am Rückflusskühler [Ris[2]), Klopsch[3])].

Entsteht ferner beim Erhitzen von Benzoyl-β-dinaphtylamin mit Chlorzink auf 240° (Ris[2]), sowie auch durch Oxydation des Phenylhydronaphtacridins, $C_{27}H_{19}N$ (Claisen[4]).

Hellgelbe Nadeln. Schmelzpunkt 294° (Claus und Richter), 297° (Ris). Sublimirbar. Sehr schwache Base. Gelbliches, krystallinisches Pulver.

$C_{27}H_{17}NHCl$. Gelbliches Krystallpulver. — $(C_{27}H_{17}N.HCl)_2PtCl_4$. Helle, gelbe, glänzende Blättchen oder gelbe Nadeln.

Phenylbenz-β-naphtacridin, $C_{23}H_{15}N$:

$$C_6H_4 \langle \overset{N}{\underset{C}{|}} \rangle C_{10}H_6.$$
$$| \; C_6H_5$$

Entsteht beim Schmelzen von β-Naphtylphenylamin mit Benzoësäure und Phosphorpentoxyd (oder Chlorzink), oder beim Erhitzen von Benzoylphenyl-β-naphtylamin mit Schwefelphosphor (Claus und Richter[5]).

Weisse Nadeln. Schmelzpunkt 198°. Sublimirbar.

$(C_{23}H_{15}N)_2H_2PtCl_6$. Glänzende, gelbe Krystallnadeln.

Anthrachinoline.

Wie das Anilin, die Naphtylamine u. s. w., so wandelt sich auch das β-Amidoanthracen beim Erhitzen mit Glycerin und Schwefelsäure in ein Chinolinderivat, das Anthrachinolin, um. Diese Synthese ist deswegen für die Geschichte der Chinolinreihe von besonderer Bedeutung, weil sie den Anstoss zur Ausführung der so ausserordentlich fruchtbaren Chinolin-

[1]) B. (1884) 17, 1590. — [2]) Ibid. 2030. — [3]) B. (1885) 18, 1586. — [4]) A. 237, 261 ff. u. B. (1887) 20, R. 142. — [5]) B. (1884) 17, 1595.

synthesen durch **Skraup** gegeben hat. Das β-Amidoanthracen kann bei der Condensation mit Glycerin und Schwefelsäure in doppelter Weise zur Bildung eines Chinolinderivates Veranlassung geben, und es kann von vornherein zweifelhaft sein, welche von den beiden folgenden Constitutionsformeln der hier entstehenden Verbindung zukommt:

N oder N

1 2

Die Thatsache indessen, dass auch das β-Nitroalizarin in gleicher Weise zu einem Chinolinderivat, dem Alizarinblau, condensirt werden kann, und dass das Alizarinblau bei der Destillation mit Zinkstaub in das auch synthetisch zu erhaltende Anthrachinolin umgewandelt wird. beweist, dass dem Anthrachinolin nur die zweite Formel zukommen kann:

CO OH, OH, NO_2, CO giebt: CO OH, OH, N, CO

Nitroalizarin Alizarinblau

Die Anthrachinoline zeigen die Doppelnatur der Chinolin- und der Anthracenderivate; sie besitzen einerseits noch basische Eigenschaften. andererseits zeigen sie das Verhalten der Anthracenabkömmlinge; so wird das Anthrachinolin durch Chromsäure zu einem dem Anthrachinon entsprechenden Anthrachinolinchinon oxydirt:

CO, N, CO

Anthrachinolinchinon

Andererseits kann das Alizarinblau oder Dioxyanthrachinolinchinon, wie schon erwähnt, durch Destillation mit Zinkstaub in Anthrachinolin zurück verwandelt werden; und endlich erinnert das Alizarinblau in seinen Eigenschaften, seiner Löslichkeit in Alkalien, der Bildung von

Metalllacken, seinem Färbevermögen, sowie der Ueberführbarkeit in ein dem Alizarinamid entsprechendes Alizarinblauamid, an das Alizarin.

β-Anthrachinolin, $C_{17}H_{11}N$. Wird erhalten durch Condensation von β-Amidoanthracen (Anthramin), $C_{14}H_9.NH_2$, mit Glycerin, Nitrobenzol und Schwefelsäure (Gräbe[1]); ferner durch Destillation des Alizarinblaues mit Zinkstaub (Gräbe[2]).

Farblose Blättchen oder Tafeln. Schmelzpunkt 170°. Siedepunkt 446° (Crafts[3]). Sublimirbar. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Die Lösungen des Anthrachinolins zeigen eine intensiv blaue Fluorescenz. Starke tertiäre Base. Durch Chromsäure in essigsaurer Lösung wird Anthrachinolin zu Anthrachinolinchinon oxydirt.

$C_{17}H_{11}N.HCl$. Kleine, gelbe Säulen. — $(C_{17}H_{11}N.HCl)_2PtCl_4$. Gelbe, mikroskopische Nadeln. — $C_{17}H_{11}N.HJ$. Dunkelgelbe Nadeln. — $C_{17}H_{11}N.H_2SO_4$. Gelbe Nadeln. — $C_{17}H_{11}N.C_6H_2(NO_2)_3(OH)$. Feine, gelbe Nadeln. — $C_{17}H_{11}NC_2H_5J$. Goldgelbe Nadeln.

α-Anthrachinonchinolin, $C_{17}H_9NO_2$. Durch Erhitzen des α-Nitroanthrachinons mit Glycerin und Salzsäure erhalten (Majert[4]).

Gelber Farbstoff. Nicht weiter untersucht.

β-Anthrachinolinchinon, $C_{17}H_9NO_2$. Durch Oxydation des Anthrachinolins mit Chromsäure in essigsaurer Lösung entstehend (Gräbe[5]).

Gelbe Prismen oder Nadeln. Schmelzpunkt 185°. Sublimirbar. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Alkohol. Schwach basisch. Beim Erhitzen mit Zinkstaub wird Anthrachinolin gebildet.

$C_{17}H_9NO_2.HCl$. Gelbe Nadeln. — $(C_{17}H_9NO_2.HCl)_2PtCl_4$. Hellgelber, krystallinischer Niederschlag. — $C_{17}H_9NO_2.C_6H_2(NO_2)_3(OH)$. Gelbe Nadeln.

Alizarinblau, $C_{17}H_9NO_4$. Dioxyanthrachinolinchinon:

$$C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6(OH)_2\langle{}^{CH=CH}_{N=CH}$$

Das Alizarinblau wurde von Prudhomme im Jahre 1877 entdeckt[6]; von Brunck zuerst im grossen Maassstabe dargestellt, und von der Badischen Anilin- und Sodafabrik seit Beginn des Jahres 1878 in den Handel gebracht[7]). Seine Constitution wurde durch die Untersuchungen von Gräbe aufgeklärt[8]).

Alizarinblau entsteht beim Erhitzen von β-Nitroalizarin mit Glycerin und Schwefelsäure:

---

[1]) B. (1884) 17, 170. — [2]) A. 201, 344 u. B. (1884) 17, 170. — [3]) B. (1879) 12, 1418. — [4]) D. R.-P., Kl. 22, Nr. 26197 vom 24. Juli 1883 (erloschen April 1884) u. B. (1884) 17, R. 91. — [5]) A. 201, 349; B. (1879) 12, 1418 u. (1880) 13, R. 931. — [6]) Bull. de la soc. chim. 1877, 28, 62 u. Zeitschr. f. d. chem. Grossgew. 2, 462. — [7]) B. (1878) 11, 522. — [8]) Ibid. l. c.; ibid. 1645; (1879) 12, 1416; (1880) 13, R. 931; A. 201, 333.

$$C_{14}H_7(NO_2)O_4 + C_3H_8O_3 = C_{17}H_9NO_4 + 3H_2O + O_2$$

[vergl. auch Auerbach[1]), Koch[2]), Hopp[3]), Bindschedler und Busch[4])].

Krystallisirt aus Benzol in dunklen, bräunlichvioletten Nadeln mit bräunlichem Metallglanz. Schmelzpunkt 270°. Sublimirt unzersetzt in Nadeln. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Benzol. Concentrirte Schwefelsäure löst Alizarinblau mit rother Farbe; durch Wasser wird aus dieser Lösung das schwefelsaure Salz in Form von roth gefärbten, feinen Nadeln ausgeschieden. In Ammoniak mit blauer Farbe löslich. Wird durch Salpetersäure, salpetrige Säure und Kaliumpermanganat leicht zu Phtalsäure oxydirt; die gleiche Säure entsteht auch beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 230°. Wird durch Zinkstaub, hydroschweflige Säure oder Traubenzucker bei Gegenwart verdünnter Alkalilauge, oder beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 200° reducirt, durch den Sauerstoff der Luft aber wieder zurückgebildet. Beim Glühen des Alizarinblaues mit Zinkstaub entsteht Anthrachinolin. Beim Erhitzen mit wässerigem Ammoniak auf 200° wird Alizarinblauamid, $C_{17}H_7NO_2(OH)NH_2$, gebildet.

Alizarinblau verbindet sich sowohl mit Säuren wie mit Basen. Das Absorptionsspectrum des Alizarinblaues siehe H. Vogel[5]).

Alizarinblau bildet mit Basen in Wasser schwer lösliche blaue oder grüne Verbindungen, die letzteren bei Gegenwart überschüssigen Alkalis. Giebt in ammoniakalischer Lösung mit Eisensalzen einen grünlichblauen, mit Aluminiumsalzen einen blauvioletten Lack. Schwefligsaure Salze verbinden sich mit dem Alizarinblau zu in Wasser leicht löslichen Doppelsalzen, die beim Erhitzen wieder zerlegt werden [Brunck[6]), Brunck und Gräbe[7]), König[8]), Badische Anilin- und Sodafabrik[9])].

Verbindet sich mit starken Säuren zu roth gefärbten Salzen, die durch Wasser leicht zerlegt werden.

$C_{17}H_9NO_4 . HCl$. Rother, mikrokrystallinischer Niederschlag. — $C_{17}H_9NO_4 . C_2H_4O_2$. Blaue Blättchen. — $C_{17}H_9NO_4 . C_6H_2(NO_2)_3(OH)$. Lange, dunkelorangerothe Prismen. Schmelzpunkt 245°.

Alizarinblau-Natriumbisulfit, $C_{17}H_9NO_4 + 2SO_3HNa$ (Alizarinblau S; lösliches Alizarinblau). Alizarinblau vereinigt sich leicht mit Natriumbisulfit zu einer Doppelverbindung [Brunck[10]), Brunck und Gräbe[11])].

Rothbraunes Pulver. In Wasser schon in der Kälte leicht löslich. Die wässerigen Lösungen werden langsam beim Erwärmen auf 60° und

---

1) Chem. Ztg. (1879) 3, 525; „Das Anthracen" S. 155 u. Journ. chem. Soc. 35, 800. — 2) Zeitschr. f. d. chem. Grossgew. 3, 846. — 3) Jahresber. 1878, 1190. — 4) Ibid. 1191. — 5) B. (1878) 11, 1371. — 6) B. (1882) 15, R. 969. — 7) Ibid. 1783. — 8) B. (1883) 16, R. 266. — 9) Ibid. R. 1892. — 10) D. R.-P., Kl. 22, Nr. 17695 vom 14. Aug. 1881; B. (1882) 15, 969; D. R.-P., Kl. 22, Nr. 23008 vom 5. September 1882 (Zusatzpatent zu Nr. 17695). — 11) B. (1882) 15, 1783.

schnell beim Kochen unter Abscheiden von Alizarinblau zerlegt. Beim Erwärmen mit einer Lösung von Chromacetat wird ein blauer Chromlack gefällt.

Das Alizarinblau findet, und zwar in Form seiner Doppelverbindung mit Natriumbisulfit als Alizarinblau S, Anwendung im Kattundruck. Die wässerige Lösung dieses Salzes wird mit Metallsalzen (Eisen-, Aluminium- oder Chromoxydsalzen) gemengt auf die Faser gedruckt, durch Dämpfen die Doppelverbindung zerlegt und das Alizarinblau darauf als Lack niedergeschlagen.

$C_{17}H_7(C_2H_3O)_2.NO_4$. Orangefarbene Nadeln. Schmelzpunkt 224,5°. — $C_{17}H_7(C_7H_5O)_2NO_4$. Rothe Prismen, mit grünem Metallreflex. Schmelzpunkt 244°.

Das Alizarinblau erleidet bei der Einwirkung von Schwefelsäure eine Reihe von Umwandlungen, die zu einigen technisch verwandten Verbindungen führen. Es entstehen unter diesen Umständen nämlich die folgenden Körper (Badische Anilin- und Sodafabrik[1]):

1) Alizarinblauschwefelsäure. Diese Säure entsteht bei der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid oder von rauchender Schwefelsäure bei niederer Temperatur auf das Alizarinblau.

Alizarinähnliche, gelbe Flocken, die schnell krystallinisch werden. Bildet verhältnissmässig beständige Salze mit Alkalien, und kommt als wasserlösliches Natriumsalz in den Handel. Wird aber durch Säuren äusserst leicht in Alizarinblau und Schwefelsäure gespalten. Hierauf gründet sich die Verwendung dieser, wahrscheinlich als ein Schwefelsäureester des Alizarinblaus anzusehenden Verbindung zum Färben oder Drucken, besonders von Wolle.

2) Alizarinblausulfosäure. Wird das Alizarinblau mit der rauchenden Schwefelsäure auf 100° erhitzt, so entsteht eine beständige Monosulfosäure, die nahezu unlöslich in Wasser ist, aber in Form leicht löslicher Bisulfitverbindungen zum Drucken und Färben Verwendung finden kann.

3) Ein sehr wenig beständiges Zwischenproduct entsteht bei der Einwirkung eines grossen Ueberschusses hochprocentiger, rauchender Schwefelsäure auf das Alizarinblau bei niederer Temperatur.

4) Alizarinblaugrün. Wird dieses wenig beständige Zwischenproduct mit Alkalien oder Säuren behandelt, so entsteht das Alizarinblaugrün als ein in siedendem Wasser mit schwärzlichvioletter Farbe löslicher Farbstoff. Bei starker Verdünnung wird die Lösung blaugrün. In Alkalicarbonaten ist der Farbstoff mit blauer, in Aetzalkalien mit grüner Farbe löslich. Auch das Alizarinblaugrün wird zum Färben und zum Druck zweckmässig in Form seiner Natriumbisulfitverbindung verwandt. Alle mit diesem Farbstoffe auf der Faser erzeugten Lacke haben

---

[1]) D. R.-P., Kl. 22, Nr. 46654 vom 19. August 1888 u. B. (1889) 22, R. 279 ff.

einen erheblich grüneren Ton, als die mit dem Alizarinblau hervorgerufenen.

5) Alizaringrün. Das Alizarinblaugrün wird bei weiterem Erhitzen mit Schwefelsäuremonohydrat auf 120 bis 130° in das Alizaringrün umgewandelt. Dasselbe bildet blaugraue, feine Nadeln, in siedendem Wasser schwer löslich. Die durch Alkalihydroxyde erzeugten Alkalisalze sind grün. Die mittelst des Alizaringrüns erzeugten Färbungen, besonders auf chromgebeizter Wolle, zeigen eine entschieden grüne Nüance. Auch das Alizaringrün bildet leicht lösliche Alkalisulfitverbindungen.

6) Alizaringrünsulfosäure (Badische Anilin- und Sodafabrik[1]). Wird das Alizaringrün mit niedrigprocentiger, rauchender Schwefelsäure (8 bis 10 Proc. freies Anhydrid) auf 130° erhitzt, so wird eine in Wasser leicht lösliche Sulfosäure gebildet. Diese Sulfosäure kann auch unmittelbar aus dem Alizarinblau oder dem Alizarinblaugrün gewonnen werden, indem man das hieraus erhaltene Alizaringrün nicht erst abscheidet, sondern sofort das Rohproduct weiter mit rauchender Schwefelsäure behandelt.

Kleine, metallglänzende Nadeln, in Wasser mit schön blaugrüner Farbe löslich. Die Lösung wird auf Zusatz von Säuren roth. Die Bisulfitverbindungen sind leicht löslich in Wasser. Auf chromgebeizter Wolle ruft die Sulfosäure ähnliche Farbentöne hervor, wie das Alizaringrün.

7) Alizarinindigblau. Wird bei der Darstellung des Alizaringrüns die Temperatur schliesslich bis auf 210° gesteigert, oder das fertige Alizaringrün bezw. die Alizaringrünsulfosäure mit Schwefelsäure auf diese Temperatur erhitzt, so nimmt die Schmelze eine rein indigblaue Farbe an. Der durch Wasser ausgeschiedene Farbstoff bildet ein violettes, metallglänzendes Pulver, in siedendem Wasser ganz unlöslich. Die Alkalisalze sind blau; ebenso ist die Lösung in concentrirter Schwefelsäure prachtvoll indigblau gefärbt. Die Alkalibisulfitverbindung ist in Wasser leicht löslich, und findet zum Färben und Drucken Verwendung. Auf chromgebeizter Wolle werden indigoähnliche Töne hervorgerufen.

Eine fernere Alizarinblaumonosulfosäure ist erhalten worden durch Erhitzen einer Mononitro- oder Monoamidoalizarin-α-monosulfosäure mit Glycerin, Schwefelsäure und irgend einem aromatischen Nitrokörper (Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co., Elberfeld[2]).

Blaurother, schillernder, in Wasser schwer löslicher Niederschlag. In Alkalien mit gelbgrüner Farbe löslich; auf Zusatz von überschüssigem Alkali wird das neutrale Natriumsalz als tiefblauer Niederschlag ausgefällt. Diese Alizarinblausulfosäure giebt auch in Wasser lösliche Bisulfitverbindungen; sie unterscheidet sich aber von dem Alizarinblau

[1]) D. R.-P., Kl. 22, Nr. 47252 vom 20. October 1888 u. B. (1889) 22, R. 368 f. — [2]) D. R.-P., Kl. 22, Nr. 50164 vom 21. October 1888 u. B. (1890) 23, R. 165 f.

und den anderen oben beschriebenen Alizarinblauderivaten dadurch, dass sie zum Bedrucken von Baumwolle auch ohne Verwendung von Bisulfit benutzt werden kann. Die durch Chrombeizen erzeugten Töne sind grünstichiger, als die mit Alizarinblau hervorgerufenen.

Auch beim Erhitzen einer Anthrachinon-β-disulfosäure mit Glycerin und Schwefelsäure wird eine Alizarinblaumonosulfosäure erhalten (Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co., Elberfeld [1]).

Alizarinblauamid, $C_{17}H_7NO_2(OH)NH_2$. Entsteht beim Erhitzen von Alizarinblau mit concentrirtem, wässerigem Ammoniak auf 200° (Gräbe [2]):

$$C_{17}H_7NO_2(OH)_2 + NH_3 = H_2O + C_{17}H_7NO_2(OH)(NH_2).$$

Dunkelblaue Nadeln. Schmelzpunkt 255°. Schwer löslich in Benzol, Aether und Alkohol. Die Lösungen zeigen eine tief himmelblaue Farbe. Wird durch Schwefelsäure in Ammoniak und Alizarinblau wieder zerlegt.

Anthrachinonchinaldin, $C_{17}H_{10}N(CH_3)$. Wird erhalten aus Metaamidoanthrachinon, Nitrobenzol, Acetaldehyd und Schwefelsäure (Majert [3]).

Anthrachinonchinaldinsulfosäure, $C_{17}H_9N(CH_3)SO_2OH$. Entsteht beim Erhitzen von β-Amidoanthrachinonsulfosäure, Nitrobenzol, Acetaldehyd und Schwefelsäure (Majert [3]).

Pyrenolin.

Ein Chinolinderivat eines hochmolecularen Kohlenwasserstoffes, des Pyrens, $C_{16}H_{10}$, ist das Pyrenolin, $C_{19}H_{11}N$, das nach der Skraup'schen Reaction aus einem Amidopyren gewonnen werden kann.

Pyrenolin, $C_{19}H_{11}N$. Entsteht beim Erhitzen des Amidopyrens, $C_{16}H_9NH_2$, mit Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure (Jahoda [4]).

Goldgelbe, glänzende Krystallschuppen oder feine Nadeln. Schmelzpunkt 152 bis 153°. In concentrirter Schwefelsäure mit gelber, beim Erhitzen dunkler werdender Farbe löslich; die Lösung zeigt dann eine stark grüne Fluorescenz. Giebt auch mit anderen Lösungsmitteln prachtvoll grün fluorescirende Lösungen. Die Constitution des Pyrenolins ist noch nicht festgestellt, da es unbestimmt ist, welche Zusammensetzung das Amidopyren besitzt.

$C_{19}H_{11}N.HCl$. Gelbrothe Nädelchen. Schmelzpunkt 270°. — $(C_{19}H_{11}N.HCl)_2PtCl_4$. Rother Niederschlag. Bei 290° noch nicht schmelzend. —

[1]) D. R.-P., Kl. 22, Nr. 50708 vom 11. November 1888, Zusatz zum Patent Nr. 50164 u. B. (1890) 22, R. 221 f. — [2]) A. 201, 342. — [3]) D. R.-P., Kl. 22, Nr. 26197 vom 24. Juli 1883 (erloschen April 1884) u. B. (1884) 17, R. 91. — [4]) M. 8, 442 ff.

$C_{19}H_{11}N \cdot H_2SO_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Blassrothe Nädelchen. Schmelzpunkt 246°. — $C_{19}H_{11}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Feine Nädelchen, bei 240° sich dunkel färbend, über 260° sich zersetzend. — $C_{19}H_{11}N \cdot CH_3J$. Dunkelrothe Nadeln. Schmelzpunkt 212°.

Das Isochinolin und seine Derivate.

Dem Chinolin isomer ist eine Base, das Isochinolin, C_9H_7N, das sich wie jenes, aber in nur geringer Menge, im Steinkohlentheer findet, und das in vielen seiner Eigenschaften dem gewöhnlichen Chinolin sehr ähnelt. Damit erklärt es sich auch, dass die Anwesenheit dieses zweiten Chinolins im Theer erst spät erkannt wurde.

Auch das Isochinolin ist als ein Abkömmling des Pyridins anzusehen, und in ihm sind, wie in dem gewöhnlichen Chinolin, ein „Pyridinkern" und ein „Benzolkern" in der Weise mit einander vereinigt, dass beiden Kernen zwei Kohlenstoffatome gemeinsam sind. Beide Basen unterscheiden sich aber von einander durch die verschiedene Stellung des Stickstoffatoms zu dem „Benzolkern", wie dies aus den nachstehenden beiden Formeln ersichtlich wird:

```
      CH   CH                    CH   CH
     /  \ C/  \                 /  \ C/  \
  HC      |     CH           HC      |     CH
   |      |      |            |      |      |
  HC      |     CH           HC      |      N
     \  / C\  /                 \  / C\  /
      CH   N                     CH   CH
    Chinolin                    Isochinolin
```

In dem gewöhnlichen Chinolin befindet sich also das Stickstoffatom in der Orthostellung zu dem den beiden Kernen gemeinsamen Kohlenstoffatompaare, in dem Isochinolin aber in der Metastellung.

Diese Constitution des Isochinolins ergiebt sich aus den synthetischen Bildungsweisen dieser Base und ihrer Abkömmlinge, sowie auch aus dem Verhalten des Isochinolins bei der Oxydation.

1. Die Synthesen des Isochinolins und seiner Derivate.

Beim Chinolin und seinen Derivaten wurden Synthesen unterschieden, bei denen „zweifach substituirte Benzolderivate der Orthoreihe" das Ausgangsmaterial bildeten (s. S. 236 f.), und solche Synthesen, bei denen vom Anilin ausgegangen wurde. Diese letzteren, für die Synthesen der Chinolinbasen besonders wichtigen Reactionen fallen beim Isochinolin ganz fort, da aus dem Anilin, einer Verbindung, in welcher das Stickstoffatom mit einem Kohlenstoffatom des Benzolkernes

bereits in Verbindung ist, selbstverständlich nur das gewöhnliche Chinolin und seine Derivate erhalten werden können. Dahingegen kann man zum Isochinolin und seinen Derivaten gelangen, wenn man von solchen zweifach substituirten Benzolderivaten der Orthoreihe ausgeht, in denen ein Stickstoffatom nicht unmittelbar mit dem Benzolkern verbunden ist, sondern von diesem durch ein Kohlenstoffatom getrennt wird. Die Atomgruppirung:

C C C C C C C C C N

enthält bereits in der vorläufig noch offen gedachten Seitenkette die Kohlenstoffatome in der gleichen Anordnung wie im Isochinolin.

Man kann daher Isochinolin und Derivate desselben synthetisch gewinnen, wenn man von dem Homo-o-phtalimid, $C_6H_4<{CH_2CO \atop CO-NH}$, ausgeht.

1) Synthesen des Isochinolins und seiner Derivate aus dem Homo-o-phtalimid.

Das Homo-o-phtalimid ist selbst schon als ein Derivat des Isochinolins, und zwar als ein Py-α-β-Diketotetrahydroisochinolin anzusehen. Es entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf die Phenylessig-o-carbonsäure:

$$C_6H_4<{CH_2.COOH \atop COOH} + NH_3 = C_6H_4<{CH_2.CO \atop CO-NH} + 2H_2O.$$

Das Homo-o-phtalimid kann durch Destillation mit Zinkstaub im Wasserstoffstrome unmittelbar in Isochinolin übergeführt werden:

$$C_6H_4<{CH_2.CO \atop CO-NH} + 2H_2 = C_6H_4<{CH:CH \atop CH:N} + 2H_2O.$$

Ferner bildet es bei der Behandlung mit Phosphoroxychlorid neben einander das Py-α-Chlor-β-oxyisochinolin und das Py-α-β-Dichlorisochinolin:

CH, C(OH), N, CCl

Py-α-Chlor-β-oxyisochinolin

CH, CCl, N, CCl

Py-α-β-Dichlorisochinolin

In gleicher Weise werden auch die homologen Homo-o-phtalimide beim Behandeln mit Phosphoroxychlorid in gechlorte homologe Isochinolinbasen übergeführt.

So giebt z. B. das α-Methylhomo-o-phtalimid, $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH(CH_3).CO\\CO\text{———}NH\end{smallmatrix}>$, unter diesen Bedingungen Py-α-β-Dichlor-γ-methylchinolin,

$$C_6H_4\begin{cases}C(CH_3).CCl\\ \quad\quad\quad\quad |\\ CCl\text{——}N\end{cases}.$$

2) Synthesen von Isochinolinderivaten aus dem Isobenzalphtalimidin.

Auch das Isobenzalphtalimidin ist, wie das Homo-o-phtalimid, selbst schon als ein Derivat des Isochinolins, und zwar als ein Py-α-Keto-β-phenyldihydroisochinolin:

$$C_6H_4\begin{cases}CH:C.C_6H_5\\ \quad\quad |\\ CO.NH\end{cases}$$

anzusehen. Es entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf das Isobenzalphtalid:

$$\underset{\text{Isobenzalphtalid}}{C_6H_4\begin{cases}CH:C.C_6H_5\\ \quad\quad |\\ CO.O\end{cases}} + NH_3 = \underset{\text{Isobenzalphtalimidin}}{C_6H_4\begin{cases}CH:C.C_6H_5\\ \quad\quad |\\ CO.NH\end{cases}} + H_2O.$$

Wird das Isobenzalphtalimidin mit Phosphortrichlorid oder mit Phosphoroxychlorid behandelt, so entsteht das Py-α-Chlor-β-phenylisochinolin, und bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid Py-α-γ-Dichlor-β-phenylisochinolin:

$$\underset{\text{Py-α-Chlor-β-phenylisochinolin}}{C_6H_4\begin{cases}CH:C.C_6H_5\\ \quad\quad |\\ CCl:N\end{cases}} \qquad \underset{\text{Py-α-γ-Dichlor-β-phenylisochinolin}}{C_6H_4\begin{cases}CCl:C.C_6H_5\\ \quad\quad |\\ CCl:N\end{cases}}$$

Die Entstehung dieser beiden Verbindungen aus dem Isobenzalphtalimidin ist leicht verständlich. Werden diese gechlorten Phenylisochinoline mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor behandelt, so werden sie schliesslich zu Phenylisochinolin reducirt.

Die Bildung dieser letzteren Verbindung, des Phenylisochinolins, bei der Destillation des Phtalimids mit Zinkstaub lässt sich in weniger einfacher Weise deuten. Diese keineswegs glatt verlaufende Reaction kann etwa durch folgende Gleichung wiedergegeben werden:

$$2C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}>NH + 4H_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH.C.C_6H_5\\CH:N\end{smallmatrix} + CO_2 + NH_3 + 2H_2O.$$

3) Synthesen von Isochinolinderivaten aus der Hippursäure.

Während bei den unter 1) und 2) beschriebenen Reactionen zweifach substituirte Benzolderivate der Orthoreihe das Ausgangsmaterial für die Gewinnung der Isochinolinverbindungen bildeten, kann endlich auch anscheinend ein monosubstituirtes Benzolderivat, die Hippursäure, $C_6H_5CONHCH_2COOH$, unter gewissen Bedingungen in Isochinolinabkömmlinge übergeführt werden.

Wird nämlich die Hippursäure mit Phosphorpentachlorid destillirt, so entstehen zwei chlorhaltige Verbindungen von der Formel C_9H_6ONCl und $C_9H_5ONCl_2$ [Schwanert[1]), Rügheimer[2])], und zwar die letztere in vorwiegender Menge.

Dieser zweifach gechlorte Körper könnte nun nach Rügheimer a. a. O. als ein Py-α-Chlor-β-chlor-γ-ketodihydroisochinolin:

$$C_6H_4\begin{cases}CO\,.\,CHCl\\ \quad\quad\cdot\\ CCl.N\end{cases}$$

angesehen werden. Wird diese Verbindung weiter mit Chlorphosphor behandelt, so entsteht ein Körper $C_9H_5NCl_6$, der mit Jodwasserstoffsäure in Eisessiglösung erhitzt und so reducirt wurde. Es entsteht dabei eine chinolinähnlich riechende, bei niederer Temperatur erstarrende Base, deren Platinchloriddoppelsalz und deren Chromat und Sulfat die Eigenschaften der entsprechenden Verbindungen des Isochinolins zeigten; deren Pikrat aber bei 186 bis 190° schmolz, während der Schmelzpunkt des Isochinolinpikrates bei 222 bis 223° liegt.

Da die Ausbeute an dieser Base eine sehr geringe war, so muss es dahingestellt bleiben, ob hier wirklich, wie es allerdings wahrscheinlich ist, Isochinolin entstanden war.

2. Allgemeines Verhalten der Isochinolinbasen.

Auch das Isochinolin und seine Homologen und Derivate besitzen wie die entsprechenden Chinolinverbindungen stark basische Eigenschaften, und bilden mit den verschiedenen Säuren sowie auch mit Metallsalzen zum Theil gut krystallisirende, charakteristische Salze und Doppelsalze.

Als tertiäre Basen vereinigen sich auch die Isochinolinverbindungen mit Alkyljodiden zu quaternären Ammoniumjodiden, die nicht nur durch Silberoxyd, sondern auch durch Erhitzen mit Aetzkali in quaternäre

---

[1]) A. **112**, 59. — [2]) B. (1886) **19**, 1169 ff.; vgl. auch B. (1888) **21**, 3321.

Ammoniumhydroxyde, $C_9H_7N . C_xH_yOH$, übergeführt werden können. Die letzteren spalten leicht Wasser ab, und wandeln sich in Anhydride oder quaternäre Ammoniumoxyde, $(C_9H_7N . C_xH_y)_2O$, um. Die Ammoniumjodide des Isochinolins zeigen die für das Chinolin charakteristische Cyaninreaction (s. S. 243 f.) nicht (Hoogewerff und van Dorp[1]).

3. Verhalten der Isochinolinbasen bei der Oxydation.

Wie das Chinolin bei der Behandlung mit Kaliumpermanganat zu einer Pyridindicarbonsäure, der Chinolinsäure, $C_5H_3N(COOH)_2$, oxydirt wird (s. S. 132 und 248), so wird auch das Isochinolin durch Kaliumpermanganat (in saurer Lösung) zu einer Pyridindicarbonsäure, aber nicht zur Chinolinsäure, sondern zu der isomeren Cinchomeronsäure, $C_5H_3N(COOH)_2$, oxydirt:

Chinolin giebt: Chinolinsäure

Isochinolin giebt: Cinchomeronsäure

Und während aus dem Chinolin neben der Chinolinsäure keine weitere Säure erhalten wird, verläuft die Oxydation des Isochinolins beim Behandeln mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung gleichzeitig auch so, dass theilweise nicht der Benzolkern, wie bei der Bildung der Cinchomeronsäure, sondern der Pyridinkern zerstört wird, und Phtalsäure neben der Cinchomeronsäure entsteht. Es kann also aus

Isochinolin auch Phtalsäure

entstehen.

[1]) Rec. Trav. chim. 5, 305 ff. u. B. (1887) 20, R. 66.

Wird aber die Oxydation des Isochinolins durch Kaliumpermanganat in neutraler Lösung vorgenommen, so entsteht Phtalimid, $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>NH$. Es wird also unter diesen Umständen weder der „Benzolkern" noch der „Pyridinkern" vollständig verbrannt, sondern nur aus dem letzteren ein Kohlenstoffatom herausgenommen, und dann der Ring wieder geschlossen.

In analoger Weise werden die Verbindungen des Isochinolins mit den Halogenalkylen bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung zu substituirten Phtalimiden oxydirt. So giebt z. B. Isochinolinäthylbromid, $C_9H_7N.C_2H_5Br$: Aethylphtalimid, $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>NC_2H_5$; Isochinolinbenzylchlorid, $C_9H_7N.C_7H_7Cl$: Benzylphtalimid, $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>NC_7C_7$, u. s. w. (Goldschmiedt[1]).

4. Verhalten des Isochinolins bei der Reduction.

Das Isochinolin kann wie das Chinolin, und zwar durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure, zu einer Tetrahydrobase reducirt werden. Auch hier wird jedenfalls zuerst der stickstoffhaltige Kern verändert.

Eine Anzahl von Derivaten des Tetrahydroisochinolins ist ferner synthetisch gewonnen worden (s. u.).

5. Die Constitution des Isochinolins und die Zahl und Bezeichnung seiner Derivate.

Als Beweise für die wiederholt schon angeführte Formel des Isochinolins sind anzusehen:

1) Die Synthese des Isochinolins und seiner Derivate aus dem Homo-o-phtalimid; und

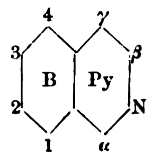
2) die Entstehung der Cinchomeronsäure bei der Oxydation des Isochinolins. Da für die Cinchomeronsäure die β- und γ-Stellung der beiden Carboxylgruppen zum Stickstoffatom bewiesen ist (vgl. S. 138), so ergiebt sich, dass auch in dem Isochinolin die beiden Kohlenstoffatome des Benzolkernes, welche bei der Oxydation die Carboxylgruppen bilden, zum Stickstoffatom sich in der β- oder Meta-Stellung, bezw. in der γ- oder Para-Stellung befinden müssen. Hiermit und mit der soeben erwähnten Synthese der Isochinolinbasen aus dem Homo-o-phtalimid steht aber die angeführte Isochinolinformel in vollem Einklange.

---

[1]) M. 9, 675 ff.

Unbestimmt muss vorläufig nur die Frage noch belassen werden, in welcher Weise die noch freien Valenzen der Kohlenstoffatome und des Stickstoffatoms unter sich gesättigt sein mögen. Es sei hier nur darauf hingewiesen, dass diese Verhältnisse beim Isochinolin ganz ähnlich wie beim Chinolin liegen können (vgl. auch Edinger [1]).

Die Zahl der bei Ersetzung eines oder mehrerer Wasserstoffatome des Isochinolins durch die gleiche Anzahl von Substituenten entstehenden Derivate des Isochinolins ist die gleiche, wie beim Chinolin (s. S. 245). Ferner kann auch beim Isochinolin die in der Chinolinreihe gebräuchliche Bezeichnungsweise der Derivate Verwendung finden: die im Benzolkerne befindlichen Wasserstoffatome werden als B-1-2-3-4-Wasserstoffatome, die im Pyridinkerne befindlichen Wasserstoffatome als Py-α-β-γ- (oder 1-2-3-) Wasserstoffatome bezeichnet. Nur sind in dem Isochinolin die Py-α-β-γ-Wasserstoffatome nicht unmittelbar auf einander folgend, sondern das α- und das β-Wasserstoffatom sind durch das Stickstoffatom von einander getrennt:



Das Isochinolin beansprucht neuerdings ein erhöhtes Interesse, da es nicht unwahrscheinlich ist, dass es die Muttersubstanz einer Anzahl natürlich vorkommender Pflanzenbasen ist, die man bis vor Kurzem noch als Derivate des gewöhnlichen Chinolins ansah. Für das Papaverin ist diese Zusammengehörigkeit durch die schönen Untersuchungen von Goldschmiedt bewiesen; für einige andere Alkaloide erscheint der Zusammenhang mit dem Isochinolin wahrscheinlich, da diese bei der Oxydation in Cinchomeronsäure, das Oxydationsproduct auch des Isochinolins, übergeführt werden.

Isochinolin, C_9H_7N. Findet sich im Steinkohlentheer neben dem gewöhnlichen Chinolin (Hoogewerff und van Dorp [2]). Die Trennung beider Basen von einander geschieht durch Ueberführung derselben in die Sulfate, die wiederholt umkrystallisirt, durch Kalilauge gespalten und wieder dargestellt werden, bis das schwefelsaure Salz bei 205° schmilzt. Wird synthetisch gewonnen durch Destillation des Homophtalimids, $C_6H_4<{CH_2CO \atop CO—NH}>$, mit Zinkstaub im Wasserstoffstrome (Le Blanc [3]), sowie durch Reduction des Dichlorisochinolins, $C_9H_5NCl_2$, mit Jodwasserstoffsäure (Gabriel [4]).

Chinolinähnlich riechende Flüssigkeit. Bei sehr niederer Temperatur zu tafelförmigen Krystallen erstarrend. Schmelzpunkt 22 bis 23°. Siede-

[1]) J. pr. Ch. 41, 341 ff. — [2]) Rec. Trav. chim. 4, 125; 5, 305. — [3]) B. (1888) 21, 2299. — [4]) B. (1886) 19, 2361.

punkt 240,5° bei 763 mm Druck. Wird durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung zu Cinchomeronsäure und Phtalsäure oxydirt (Hoogewerff und van Dorp [1]); in neutraler Lösung entsteht Phtalimid (Goldschmiedt [2]).

$(C_9H_7N.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Hellrothgelbe, feine Nadeln. Schmelzpunkt 260°. — $C_9H_7N.H_2SO_4$. Tafeln oder Prismen. Schmelzpunkt 205 bis 206,5°. — $C_9H_7N.H_2Cr_2O_7$. Nadeln. Bei 150° sich zersetzend. — Pikrat: Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 222 bis 223°. — $C_9H_7N.CH_3J + H_2O$. Gelbe Nadeln [Hoogewerff und van Dorp [3]), Claus und Edinger [4])]. Schmelzpunkt 159°. — $(C_9H_7N.CH_3Cl)_2PtCl_4$. Glänzende, gelbe Krystalle. — Ein zweites Platindoppelsalz von gleicher Zusammensetzung, aber mit 6 Mol. H_2O entsteht, wenn die concentrirte Lösung des Isochinolinjodmethylates durch Kali zerlegt und die ausgeschiedene ölige Base mit Salzsäure und Platinchlorid behandelt wird (Claus und Edinger [4]). — $C_9H_7N.C_2H_5J$. Goldgelbe Blättchen [Gabriel [5]), Hoogewerff und van Dorp [6])]. Schmelzpunkt 148°. — $(C_9H_7N.C_2H_5Cl)_2PtCl_4$. Orangerothe Krystalle. — $C_9H_7N.C_7H_7Cl$. Leicht lösliche Krystalle (Goldschmiedt [7]). Wird durch Kaliumpermanganat in neutraler Lösung zu Benzylphtalimid oxydirt. — $C_9H_7N.C_6H_5COCH_2Br$. Prismen. Schmelzpunkt 205° (Goldschmiedt [8]).

Chinolinroth.

Eigenthümlicher Weise vermag sich das Isochinolin mit Benzotrichlorid und Chinaldin beim Erhitzen auf 120° zu einem Farbstoffe, dem Chinolinroth, zu vereinigen, während das gewöhnliche Chinolin unter diesen Bedingungen einen Farbstoff nicht bildet. Wenn auch die Zusammensetzung dieses Farbstoffes noch nicht völlig aufgeklärt ist, so ist doch durch die Untersuchungen von A. W. Hofmann [9]) festgestellt worden, dass bei der Bildung dieses Farbstoffes gleiche Molecüle von Benzotrichlorid, Isochinolin und Chinaldin zusammentreten nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5CCl_3 + C_9H_7N + C_9H_6NCH_3 = C_{26}H_{19}N_2Cl + 2HCl.$$

Da diese Reaction also ganz ähnlich der Bildung des Malachitgrüns aus Benzotrichlorid und 2 Mol. Dimethylanilin verläuft, so ist es wahrscheinlich, dass das Chinolinroth auch eine dem Malachitgrün ähnliche Zusammensetzung, also etwa die Formel:

$$C\begin{cases}C_6H_5\\C_9H_6N\\C_9H_5NCH_3\\Cl\end{cases}, \quad \text{bezw.} \quad C\begin{cases}C_6H_5\\C_9H_6N\\C_9H_5N(CH_3)Cl\end{cases}$$

besitzt.

[1]) Rec. trav. chim. 4, 285. — [2]) M. 9, 676. — [3]) Rec. trav. chim. 5, 307. — [4]) J. pr. Ch. 38, 492. — [5]) B. (1886) 19, 2363. — [6]) Rec. trav. chim. 5, 308. — [7]) M. 9, 678. — [8]) Ibid. 680. — [9]) B. (1887) 20, 4 ff.

Chinolinroth, $C_{26}H_{19}N_2Cl$. Entsteht bei der Einwirkung von Benzotrichlorid auf ein Gemisch gleicher Molecüle von Isochinolin und Chinaldin, beim Erhitzen auf 120°, bei Gegenwart von Chlorzink oder ohne solches; und bildet sich daher auch beim Erhitzen von Benzotrichlorid mit rohem, Isochinolin und Chinaldin enthaltendem Chinolin aus Steinkohlentheer [E. Jacobsen [1]), Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin [2]), A. W. Hofmann [3])]. (Aehnliche Farbstoffe werden erhalten durch Vereinigung des Benzotrichlorides mit Isochinolin und homologen Chinaldinen, z. B. o- und p-Toluchinaldin.)

Dunkelbraunrothe, bronzeglänzende Nädelchen oder dünne, quadratische Blättchen. In siedendem Wasser löslich, löslich auch in Alkohol. Die Lösungen sind im durchfallenden Lichte carmoisinroth, im reflectirten Lichte stark gelbroth fluorescirend. Chinolinroth färbt Wolle und Seide unmittelbar prachtvoll rosa, mit gelber Fluorescenz; ebenso wird gebeizte Baumwolle, aber ohne Fluorescenz, gefärbt. Der Farbstoff ist aber nicht lichtecht, und hat darum in der Färberei keinen Eingang gefunden. Dahingegen ist das Chinolinroth ein ausgezeichneter Sensibilisator für Gelb, Gelbgrün und Gelborange, und hat daher, gemischt mit Cyanin, zur Darstellung von orthochromatischen Platten („Azalinplatten") Verwendung in der Photographie gefunden (H. W. Vogel [4]).

Das salzsaure Salz bildet mit Chlorzink ein fast unlösliches Doppelsalz.

Die Homologen des Isochinolins.

Von den zahlreichen theoretisch möglichen Homologen des Isochinolins sind bisher nur sehr wenige dargestellt worden.

1) Ein Py-γ-Methylisochinolin, $C_9H_6NCH_3$, kann in ähnlicher Weise wie das Isochinolin aus dem Homo-o-phtalimid, durch Destillation des Dimethylhomophtalimids, $C_6H_4\langle{}^{C(CH_3)_2 : CO}_{CO}\rangle NH$, oder des Trimethylhomophtalimids, $C_6H_4\langle{}^{C(CH_3)_2 . CO}_{CO}\rangle NCH_3$, mit Zinkstaub gewonnen werden, indem neben der Reduction gleichzeitig auch eine Abspaltung von einer, bezw. von zwei Methylgruppen erfolgt.

2) Ein Py-γ-Aethylisochinolin, $C_9H_6N . C_2H_5$, entsteht durch Reduction eines Dichlor-Py-γ-äthylisochinolins, $C_9H_4NCl_2C_2H_5$, mittelst Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor.

Beide Basen sind nur wenig bisher untersucht.

---

[1]) D. R.-P., Kl. 22, Nr. 19306 vom 14. Februar 1882 (erloschen Juni 1886), u. B. (1882) 15, R. 2646; D. R.-P., Kl. 22, Nr. 23967 vom 16. December 1882 (Zusatzpatent zu Nr. 19306, erloschen Juni 1886); vgl. auch Jacobsen und Reimer, B. (1883) 16, 1086. — [2]) D. R.-P., Kl. 22, Nr. 40420 vom 2. November 1886 u. B. (1887) 20, R. 618. — [3]) B. (1887) 20, 4 ff. — [4]) D. R.-P., Kl. 57, Nr. 39779 vom 16. Mai 1886 u. B. (1887) 20, R. 620.

Py-γ-Methylisochinolin, $C_9H_6N.CH_3$. Entsteht bei der Destillation des Dimethylhomophtalimids, $C_6H_4<\begin{smallmatrix}C(CH_3)_2.CO\\CO\end{smallmatrix}>NH$, sowie des Trimethylhomophtalimids, $C_6H_4<\begin{smallmatrix}C(CH_3)_2.CO\\CO\end{smallmatrix}>NCH_3$, mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom (Le Blanc[1]).

Flüssigkeit. Siedepunkt 256°.

$(C_{10}H_9N.HCl)_2PtCl_4$. Bräunlichrothe Krystalle. Schmelzpunkt 253,5°. — $C_{10}H_9N.C_6H_2(NO_2)_3OH$. Nadeln. Schmelzpunkt 194 bis 195°.

Py-γ-Aethylisochinolin, $C_9H_6N.C_2H_5$. Bildet sich beim Erhitzen des Py-α-β-Dichlor-γ-äthylisochinolins, $C_9H_4NCl_2C_2H_5$ (s. d.), mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor (Gabriel[2]).

Krystallinisch. Schmelzpunkt 63,5 bis 65°. Siedepunkt 274 bis 275°.

$(C_{11}H_{11}N.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe Nadeln. — $C_{11}H_{11}N.H_2Cr_2O_7$. Orangerothe Nadeln.

Die Chlorderivate der Isochinolinbasen.

Die wenigen bisher dargestellten Chlorderivate der Isochinolinbasen sind synthetisch durch Erhitzen des Homo-o-phtalimids, $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2.CO\\CO\end{smallmatrix}>NH$, oder seiner Homologen, mit Chlorphosphor erhalten worden, und zwar entstehen dabei Dichlorisochinoline, neben Monochloroxychinolinen.

Werden die Dichlorisochinoline mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor erhitzt, so werden sie zunächst zu Monochlorisochinolinen und dann zu Isochinolinbasen reducirt. Hervorzuheben ist, dass eigenthümlicher Weise beim Behandeln des Dimethylhomophtalimids, $C_6H_4<\begin{smallmatrix}C(CH_3)_2.CO\\CO\end{smallmatrix}>NH$, mit Chlorphosphor nicht, wie zu erwarten stand, ein gechlortes Dimethylisochinolinderivat, sondern, indem eine moleculare Umlagerung eintritt, Py-α-β-Dichlor-γ-äthylisochinolin, $C_9H_4NCl_2C_2H_5$, entsteht.

Die gechlorten Isochinoline sind erheblich schwächer basisch, als das Isochinolin selbst. Ihre Salze werden durch Wasser theilweise zersetzt.

Die in der Py-α-Stellung befindlichen Halogenatome werden auch hier wie in der Chinolinreihe besonders leicht angegriffen; und es wird daher beim Behandeln des Py-α-β-Dichlorisochinolins mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor in erster Linie das in der Py-α-Stellung stehende Chloratom durch Wasserstoff ersetzt, und Py-β-Monochlorisochinolin

[1]) B. (1888) 21, 2300. — [2]) B. (1887) 20, 1207.

gebildet. Ferner entsteht beim Erhitzen des Py-α-β-Dichlorisochinolins mit Natriummethylalkoholat Py-α-Methoxy-β-chlorisochinolin.

Py-β-Monochlorisochinolin, C_9H_6NCl. Entsteht beim Erhitzen des Py-α-β-Dichlorisochinolins mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 170° (Gabriel[1]). Entsteht auch bei der Reduction des Dichlorisochinolins in essigsaurer Lösung mit Zinn und Salzsäure (Gabriel[2]).

Lange, farblose Nadeln. Schmelzpunkt 47 bis 48°. Siedepunkt 280 bis 281° bei 753 mm Druck. Riecht chinolinartig. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Die Verbindung besitzt basische Eigenschaften und löst sich in Säuren, wird aus diesen Lösungen aber durch viel Wasser wieder ausgefällt.

Py-α-β-Dichlorisochinolin, $C_9H_5NCl_2$. Bildet sich beim Erhitzen des Homo-o-phtalimides, $C_9H_7O_2N$, mit Phosphoroxychlorid auf 150 bis 170°, neben Py-α-Chlor-β-oxyisochinolin (Gabriel[3]).

Lange, flache Nadeln. Schmelzpunkt 122 bis 123°. Sublimirbar. Siedepunkt 305 bis 307°. Zeigt beim Erwärmen eigenthümlich süsslichen Geruch. Nicht basisch. Giebt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 170° Monochlorisochinolin, C_9H_6NCl; wird durch längeres Erhitzen mit rothem Phosphor auf 200° in Isochinolin, C_9H_7N, umgewandelt. Giebt beim Erhitzen mit Natriummethylat auf 100° Methoxychlorisochinolin, $CH_3O.C_9H_5NCl$ (s. d.).

Py-α-β-Dichlor-γ-methylisochinolin, $C_9H_4NCl_2CH_3$. Bildet sich beim Erhitzen des α-Methylhomo-o-phtalimids, $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3).CO}{CO\text{——————}}>NH$, mit Phosphoroxychlorid, neben dem Monochloroxymethylisochinolin, $C_{10}H_8ClON$ (s. d.) (Gabriel[4]). Die letztere Verbindung wird von Natronlauge gelöst und kann so von dem Dichlormethylisochinolin getrennt werden.

Lange, flache Nadeln. Schmelzpunkt 101 bis 102°.

Monochlor-Py-γ-äthylisochinolin, $C_9H_5NClC_2H_5$. Durch theilweise Reduction des Py-α-β-Dichlor-γ-äthylisochinolins, $C_9H_4NCl_2C_2H_5$, mittelst Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor erhalten (Gabriel[5]).

Krystallinisch. Schmelzpunkt 78 bis 80°. Schwach basisch.

Py-α-β-Dichlor-γ-äthylisochinolin, $C_9H_4NCl_2C_2H_5$. Bildet sich beim Erhitzen des Dimethylhomophtalimids, $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)_2.CO}{CO\text{——————}}>NH$, mit Phosphoroxychlorid (Gabriel[6]).

Lange Nadeln. Schmelzpunkt 165 bis 166°. Wird beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor zunächst zu Monochlor-(-Py-β?)-Py-γ-Aethylisochinolin, $C_9H_5NClC_2H_5$ (s. d.), dann zu Py-γ-Aethylisochinolin, $C_9H_6N.C_2H_5$, reducirt.

[1]) B. (1886) 19, 1656 u. 2356. — [2]) Ibid. 2357. — [3]) Ibid. 1655 u. 2355. — [4]) B. (1887) 20, 2504. — [5]) Ibid. 1206. — [6]) Ibid.

Sulfosäuren des Isochinolins.

Es sind bisher nur zwei Isochinolinsulfosäuren dargestellt worden:

Bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf das Isochinolin entstehen beide isomere Monosulfosäuren neben einander, die vermittelst ihrer Baryumsalze von einander getrennt werden können: das Baryumsalz der

α-Säure, $(C_9H_6NSO_3)_2Ba + 9H_2O$, bildet leicht lösliche Nadeln; das Baryumsalz der

β-Säure ist ein viel schwerer löslicher, pulveriger Niederschlag (Hoogewerff und van Dorp[1]).

Oxyderivate der Isochinolinreihe.

Von Oxyderivaten der Isochinolinreihe ist bisher nur der Dimethyläther eines B-2-3-(?)-Dioxyisochinolins, $C_9H_5N(OCH_3)_2$, bekannt, der durch Erhitzen einer Dimethoxyisochinolincarbonsäure, $C_9H_4N(OCH_3)_2COOH$, unter Kohlensäureabspaltung, und aus dem Papaverin (s. d.) durch Abbau erhalten worden ist. Dieser Methyläther ist bisher nur wenig untersucht.

B-2-3-(?)-Dimethoxylisochinolin, $C_9H_5N(OCH_3)_2$. Entsteht beim Erhitzen der B-2-3-Dimethoxy-Py-α-isochinolincarbonsäure, $C_9H_4N(OCH_3)_2COOH$, auf 210° (Goldschmiedt[2]), sowie ferner beim Erhitzen von Papaveraldin mit Aetzkali neben Veratrumsäure:

$$\underset{\text{Papaveraldin}}{C_{20}H_{19}O_5N} + H_2O = \underset{\text{Dimethoxylisochinolin}}{C_{11}H_{11}O_2N} + \underset{\text{Veratrumsäure}}{C_9H_{10}O_4}$$

(Goldschmiedt[3]).

Nur in Salzen bekannt. Wird durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung zu Hemipinsäure und Cinchomeronsäure oxydirt (Goldschmiedt[4]).

$C_{11}H_{11}O_2N.HCl + 3H_2O$. Spiesse. — $(C_{11}H_{11}O_2N.HCl)_2PtCl_4$. Hellorangegelbe Nadeln. — $(C_{11}H_{11}O_2N)_2 . H_2Cr_2O_7$. Orangegelbe Nadeln. — $C_{11}H_{11}O_2N . C_6H_2(NO_2)_3OH$. Citronengelbe Nadeln. Schmelzpunkt 218 bis 220°.

---

[1]) Rec. trav. chim. 5, 308. — [2]) M. 8, 522 und 9, 358. — [3]) M. 7, 494. — [4]) M. 9, 344.

Gechlorte Oxyisochinoline.

Es ist schon an anderer Stelle erwähnt, dass beim Behandeln des Homo-o-phtalimids und seiner Homologen mit Chlorphosphor Dichlorisochinoline entstehen; daneben bilden sich auch Monochlormonooxyisochinoline, z. B. aus dem Homo-o-phtalimid selbst das Py-α-Chlor-β-oxyisochinolin, $C_9H_6NCl(OH)$.

Chloroxyisochinoline, bezw. deren Alkyläther entstehen ferner beim Erhitzen von Dichlorisochinolinen mit Natriumalkoholat, indem ein Chloratom gegen die Hydroxylgruppe bezw. eine Oxyalkylgruppe eingetauscht wird.

Ferner bilden sich anscheinend gechlorte Oxyisochinoline beim Behandeln der Hippursäure mit Chlorphosphor.

Die Chloroxyisochinoline sind in Alkalien löslich. Dieser Umstand und die Existenz der soeben erwähnten Alkyläther lässt darauf schliessen, dass diese Chloroxyisochinoline Phenole sind, und die Zusammensetzung z. B. $C_9H_6NCl(OH)$ besitzen. Eigenthümlicher Weise entsteht aber beim Erhitzen des Py-α-Oxy-β-chlorisochinolins mit Aetzkali und Jodmethyl nicht der gleiche Methyläther, der beim Erhitzen des Py-α-β-Dichlorisochinolins mit Natriummethylalkoholat gewonnen wird, und der daher die Gruppe $—OCH_3$ enthalten, also die Formel $C_9H_6NCl(OCH_3)$ besitzen muss, sondern eine isomere Verbindung. Es ist daher anzunehmen, dass auch diese Py-α-Oxy-β-chlorisochinoline, bezw. ihre Aether, in gleicher Weise wie die Py-α-Oxychinoline in zwei isomeren Formen auftreten können, entsprechend den beiden Formeln:

CH CH / HC C CCl / HC C N / CH C(OH)

I

Py-α-Oxy-β-chlor-isochinolin

CH CH / HC C CCl / HC C NH / CH CO

II

Py-α-Keto-β-chlor-dihydroisochinolin

Der aus dem Py-α-β-Dichlorisochinolin und Natriummethylalkoholat erhaltene Methyläther, der auch beim Erhitzen mit Salzsäure wieder in das Py-α-Oxy-β-chlorisochinolin umgewandelt wird, würde sich dann von Formel I, der durch Methylirung des Py-α-Oxy-β-chlorisochinolins entstehende Aether aber von der Formel II ableiten, und der letztere Aether als Py-α-Keto-N-methyl-β-chlordihydroisochinolin zu bezeichnen sein.

Ob die aus der Hippursäure und Chlorphosphor gewonnenen Verbindungen gechlorte Oxyisochinoline oder gechlorte Ketodihydroisochinoline sind, muss dahingestellt bleiben.

Py-α-Oxy-β-chlorisochinolin, $C_9H_5N(OH)Cl$. Entsteht beim Erhitzen des Py-α-β-Dichlorisochinolins, $C_9H_5NCl_2$, mit alkoholischem Kali neben dem Py-α-Aethoxy-β-chlorisochinolin, $C_2H_5O.C_9H_5NCl$ (Gabriel[1]), sowie auch durch Verseifung des Py-α-Methoxy-β-chlorisochinolins, $CH_3O.C_9H_5NCl$, beim Erhitzen im trockenen Salzsäurestrom auf 150° (Gabriel[2]).

Feine Nadeln. Schmelzpunkt 218 bis 220°. Löslich in Alkalien. Giebt beim Erhitzen mit Aetzkali, Methylalkohol und Jodmethyl das

Py-α-Keto-N-methyl-β-monochlordihydroisochinolin, $C_9H_5OCl(NCH_3)$ (Gabriel[3]).

Lange Nadeln. Schmelzpunkt 111 bis 112°.

Der eigentliche Methyläther, das

Py-α-Methoxy-β-chlorisochinolin, $C_9H_5N(OCH_3)Cl$, entsteht beim Erhitzen des Py-α-β-Dichlorisochinolins, $C_9H_5NCl_2$, mit Natriummethylalkoholat (Gabriel[4]).

Nadeln. Schmelzpunkt 73 bis 74°. Giebt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100° Homophtalimid (s. d.); wird beim Erhitzen im trockenen Salzsäurestrome auf 150° zum Py-α-Oxy-β-chlorisochinolin verseift.

Py-α-Aethoxy-β-chlorisochinolin, $C_9H_5N(OC_2H_5)Cl$. Entsteht beim Erhitzen von Py-α-β-Dichlorisochinolin mit alkoholischem Kali (Gabriel[5]).

Breite, lange Nadeln. Schmelzpunkt 37 bis 37,5°.

Py-α-Chlor-β-oxyisochinolin, $C_9H_5NCl(OH)$. Entsteht neben Py-α-β-Dichlorisochinolin, $C_9H_5NCl_2$, beim Erhitzen des Homo-o-phtalimides, $C_9H_7O_2N$, mit Phosphoroxychlorid (Gabriel[6]).

Die Trennung des Dichlorisochinolins von dem Chloroxyisochinolin geschieht durch Behandeln des nach dem Eingiessen des Reactionsproductes in ungefähr das fünffache Volumen Alkohol erhaltenen Krystallbreies mit Natronlauge. Das Dichlorisochinolin bleibt ungelöst zurück; das Monochloroxyisochinolin geht in Lösung, wird nach dem Abfiltriren aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure ausgefällt, abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt.

Lange, derbe Nadeln. Schmelzpunkt 195 bis 197°. Löslich in Alkalien, unlöslich in Ammoniak. Giebt beim Erhitzen mit Aetzkali, Jodmethyl und Methylalkohol:

Py-α-Chlor-β-methoxyisochinolin, $C_9H_5NCl(OCH_3)$ (Gabriel[7]).

---

[1]) B. (1886) 19, 2358. — [2]) Ibid. 2360. — [3]) Ibid. 2361. — [4]) Ibid. 2359. — [5]) Ibid. — [6]) Ibid. 2355 f. — [7]) Ibid. 2356.

Feine, schneeweisse Krystalle von angenehm fruchtartigem Geruch. Schmelzpunkt 66 bis 67°. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Py-α-Chlor-γ-keto-dihydroisochinolin (?), C_9H_6ONCl. Entsteht bei der Destillation der Hippursäure, $C_6H_5CONHCH_2COOH$, mit Phosphorpentachlorid neben einer zweifach gechlorten Verbindung, dem Py-α-Chlor-β-chlor-γ-ketodihydroisochinolin (?, s. u.) [Schwanert[1]), Rügheimer[2])].

Vierseitige, monokline Säulen. Schmelzpunkt 40 bis 50°. Siedepunkt 220°. Sehr beständig.

Py-α-β-Dichlor-γ-ketodihydroisochinolin (?), $C_9H_5ONCl_2$. Entsteht neben dem Py-α-Chlor-γ-ketodihydroisochinolin (?, s. d.) bei der Destillation der Hippursäure mit Chlorphosphor [Schwanert[3]), Rügheimer[4])].

Krystalle. Wird durch weiteres Erhitzen mit Chlorphosphor in die Verbindung $C_9H_5NCl_6$ (Blätter, Schmelzpunkt 133 bis 134,5°) übergeführt, die beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure in Eisessiglösung anscheinend zu Isochinolin reducirt wird (Rügheimer[5])).

Py-α-Chlor-β-oxy-γ-methylisochinolin, $C_9H_4NCl(OH)CH_3$ (?). Neben dem Py-α-β-Dichlor-γ-methylisochinolin beim Erhitzen des α-Methylhomo-o-phtalimids mit Phosphoroxychlorid erhalten (die Trennung beider Producte siehe beim Dichlormethylisochinolin (Gabriel[6])).

Nadeln. Schmelzpunkt 224°. In Alkalien löslich.

Py-α-Oxy-β-chlor-γ-benzylisochinolin, $C_9H_4N(OH)Cl \cdot CH_2C_6H_5$ (?). Entsteht beim Erhitzen von Benzylhomophtalimid, $C_6H_4\left<\begin{matrix} CH \cdot (CH_2C_6H_5) \cdot CO \\ CO \text{———————} \end{matrix}\right>NH$, mit Phosphoroxychlorid neben einem zweiten, in Kalilauge unlöslichen, bei 195° schmelzenden Körper (Eichelbaum[7])).

Nadeln. Schmelzpunkt 234°; in Kalilauge löslich.

Oxyisochinolincarbonsäuren.

Während Isochinolincarbonsäuren bisher überhaupt noch nicht dargestellt sind, ist eine Dioxyisochinolincarbonsäure oder vielmehr ihr Dimethyläther, $C_9H_4N(OCH_3)_2COOH$, als Spaltungsproduct des Papaverins erhalten worden.

Der Dimethyläther dieser Säure wird durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure in die Dioxyisochinolincarbonsäure übergeführt; beim Erhitzen auf 210° spaltet dieser Aether Kohlensäure ab und bildet Dimethoxyisochinolin.

[1]) A. 112, 59. — [2]) B. (1886) 19, 1169 f. — [3]) A. 112, 59. — [4]) B. (1886) 19, 1171. — [5]) Ibid. 1173. — [6]) B. (1887) 20, 2504. — [7]) B. (1888) 21, 2682.

B-2-3-(?)-Dioxy-Py-α-isochinolincarbonsäure, $C_9H_4N(OH)_2COOH$. Entsteht beim Erhitzen der B-2-3-Dimethoxy-Py-α-isochinolincarbonsäure, $C_9H_4N(OCH_3)_2COOH$, mit Jodwasserstoffsäure (Goldschmiedt[1]).

Hellgelbes Pulver. Schmelzpunkt 221°. Giebt mit Eisenchlorid eine violette, mit Ferrosulfat eine gelbrothe Färbung. Alle Salze sind gelb gefärbt.

B-2-3-(?)-Dimethoxy-Py-α-isochinolincarbonsäure, $C_9H_4N(OCH_3)_2COOH$. Bei der Oxydation des Papaverins mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung erhalten neben Hemipinisoimid (Goldschmiedt[2]).

Gelbliche Nadeln. Schmelzpunkt 205°. Spaltet beim Erhitzen auf 210° Kohlensäure ab und geht in Dimethoxyisochinolin, $C_9H_5N(OCH_3)_2$, über. Wird beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure in B-2-3-Dioxy-Py-α-isochinolincarbonsäure, $C_9H_4N(OH)_2COOH$, umgewandelt. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung gelb.

$C_{12}H_{11}O_4N.HCl + 2H_2O$. Seideglänzende Nadeln.

Tetrahydroderivate der Isochinolinbasen, $C_nH_{2n-7}N$.

Die Tetrahydroisochinolinbasen werden

1) erhalten durch Reduction von Isochinolinen. So entsteht das Tetrahydroisochinolin, $C_9H_{11}N$, bei der Reduction des Isochinolins mittelst Zinn und Salzsäure.

2) Ferner entstehen Substitutionsproducte des Tetrahydroisochinolins und zwar Oxyderivate, nämlich das Homo-o-phtalimid und seine am Stickstoff alkylirten Homologen, synthetisch bei der Einwirkung von Ammoniak oder von primären Aminen auf die Homo-o-phtalsäure, z. B.:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2.COOH\\COOH\end{cases} + NH_3 = C_6H_4\begin{cases}CH_2.CO\\CO\end{cases}NH + 2H_2O,$$

oder:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2.COOH\\COOH\end{cases} + CH_3NH_2 = C_6H_4\begin{cases}CH_2.CO\\CO\end{cases}NCH_3 + 2H_2O,$$

u. s. w.

3) Homologe, und zwar in der Py-γ-Stellung alkylirte Isochinoline entstehen beim Behandeln von α-Alkylhomophtalonitrilen, z. B. von α-Methylhomophtalonitril, $CN.C_6H_4CH(CH_3).CN$, mit Vitriolöl:

---

[1]) M. *8*, *522 u. 9*, *358*. — [2]) M. 6, 964; 8, 520 u. 9, 358.

$$C_6H_4\begin{cases}CH(CH_3).CN\\CN\end{cases} + 2H_2O = C_6H_4\begin{cases}CH(CH_3).CO\\CO\end{cases}NH + NH_3.$$

Das Tetrahydroisochinolin ist eine starke Base, die sogar Kohlensäure aus der Luft anzieht.

Das Homophtalimid besitzt einen schwächer basischen Charakter. In ihm kann ein Wasserstoffatom durch Metall ersetzt werden. Wird das Homo-o-phtalimid mit alkoholischem Kali und Jodmethyl erhitzt, so können zwei und auch drei Wasserstoffatome durch Methylgruppen ersetzt werden, indem Dimethylhomophtalimid, $C_6H_4\begin{cases}C(CH_3)_2.CO\\CO\end{cases}NH$, und Trimethylhomophtalimid, $C_6H_4\begin{cases}C(CH_3)_2.CO\\CO\end{cases}NCH_3$, gebildet werden. Ebenso kann das Homophtalimid auch äthylirt werden; und ebenso verhalten sich ferner auch die am Stickstoffatom alkylirten Homologen des Homophtalimids, z. B. das Homophtalmethylimid, $C_6H_4\begin{cases}CH_2.CO\\CO\end{cases}NCH_3$.

Wie bei dieser Reaction die Wasserstoffatome der Methylengruppe des Pyridinkernes in Reaction treten, so sind auch die folgenden beiden Umsetzungen durch die Reactionsfähigkeit dieser beiden Wasserstoffatome bedingt:

Erhitzt man Homophtalimid oder seine am Stickstoffatom alkylirten Homologen mit Benzaldehyd, so entsteht, indem Wasser abgespalten wird, Benzalhomophtalimid bezw. Homologe:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2.CO\\CO\end{cases}NH + OCH.C_6H_5 = C_6H_4\begin{cases}C(=CH.C_6H_5).CO\\CO\end{cases}NH + H_2O.$$

Lässt man ferner auf eine alkalische Lösung des Homophtalimids oder seiner Homologen eine Diazosalzlösung einwirken, so entstehen Azoverbindungen, z. B.:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2.CO\\CO\end{cases}NH + Cl.N_2C_6H_5 = C_6H_4\begin{cases}CH(N{=}N.C_6H_5)—CO\\CO\end{cases}NH + HCl,$$

(beziehungsweise

$$C_6H_4\begin{cases}C(=N.N\begin{matrix}H\\C_6H_5\end{matrix})—CO\\CO\end{cases}NH,$$

indem nach Analogie ähnlicher Reactionen hier eine moleculare Umlagerung eintritt).

Durch Behandeln mit Chlorphosphor werden das Homophtalimid und seine Homologen in gechlorte Isochinoline, bezw. in gechlorte Oxyisochinoline übergeführt.

Bei der Destillation des Homophtalimids mit Zinkstaub wird Isochinolin gebildet.

Durch Erhitzen der Homophtalimide mit rauchender Salzsäure wird eine Sprengung des stickstoffhaltigen Ringes herbeigeführt. So entsteht z. B. auf diese Weise aus dem α-Methylhomophtalimid,

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH(CH_3)CO\\CO\end{matrix}\right\rangle NH$$

die α-Methylhomo-o-phtalsäure,

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH(CH_3)COOH\\COOH\end{matrix}\right.$$

Tetrahydroisochinolin, $C_9H_{11}N$. Entsteht durch Reduction des Isochinolins mittelst Zinn und Salzsäure (Hoogewerff und van Dorp[1]).

Flüssigkeit; erstarrt noch nicht bei —15°. Siedepunkt 232 bis 233°. Zieht Kohlensäure aus der Luft an und wandelt sich in ein krystallisirendes Carbonat um. Giebt mit salpetriger Säure ein öliges Nitrosamin. Vereinigt sich nicht mit Diazoverbindungen zu Azofarbstoffen (das Tetrahydroisochinolin unterscheidet sich also hierdurch vom Tetrahydrochinolin) (Bamberger[2]).

$C_9H_{11}N.HCl$. Krystallinisch. Schmelzpunkt 195 bis 197°.

Homo-o-phtalimid, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2-CO\\|\\CO-NH\end{matrix}\right.$ (Tetrahydro-α-β-Diketoisochinolin). Entsteht beim Eindampfen der ammoniakalischen Lösung der Homoorthophtalsäure oder Phenylessig-o-carbonsäure, $COOH.C_6H_4.CH_2.COOH$, und Destillation des erhaltenen Ammoniumsalzes (Gabriel[3]).

Farblose, kurze Nädelchen. Schmelzpunkt 233° (von 220° an zusammensinternd). Sublimirbar; im Vacuum unzersetzt destillirbar.

Giebt beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid Py-α-β-Dichlorisochinolin, $C_9H_5NCl_2$ (s. d.), und Py-α-Chlor-β-oxyisochinolin, $C_9H_5NCl(OH)$. Wird bei der Destillation mit Zinkstaub im Wasserstoffstrome in Isochinolin übergeführt (Le Blanc[4]). Beim Erhitzen des Homophtalimids mit Jodmethyl und Aetzkali entstehen Dimethyl- und Trimethylhomophtalimid (Gabriel[5]). Mit Benzaldehyd vereinigt sich das Homophtalimid beim Erhitzen, unter Abspaltung von Wasser, zum Benzalhomo-o-phtalimid, $C_{16}H_{11}O_2N$ (s. d.) (Gabriel[6]); mit Diazokörpern vereinigt es sich gleichfalls unter Bildung des Homo-o-phtalimidazobenzols, $C_9H_6O_2N.N_2C_6H_5$ (s. d.) (Gabriel[7]).

---

[1]) Rec. trav. chim. 5, 310 u. B. (1887) 20. R. 85. — [2]) A. 237, 28. — [3]) B. (1886) 19, 1653 f. u. 2354. — [4]) B. (1888) 21, 2299 f. — [5]) B. (1886) 19, 2363 u. B. (1887) 20, 1198. — [6]) B. (1887) 20, 1204. — [7]) Ibid. 1205.

$C_9H_6O_2N.Na$. Durch Einwirkung von metallischem Natrium auf eine siedende, alkoholische Lösung des Homophtalimids erhalten. Körnig krystallinisches, gelbes Pulver (Gabriel[1]).

Benzalhomo-o-phtalimid, $C_9H_5O_2N:CH.C_6H_5$. Entsteht beim Erhitzen des Homo-o-phtalimids mit Benzaldehyd, unter Abspaltung von Wasser (Gabriel[2]).

Nadeln. Schmelzpunkt 173 bis 174°.

Homo-o-phtalimidazobenzol, $C_9H_6O_2N.N_2C_6H_5$. Bildet sich bei der Einwirkung einer alkalischen Lösung von Homophtalimid auf eine Diazobenzolchloridlösung (Gabriel[3]).

Orangegelbe Nadeln. Schmelzpunkt 258 bis 260°.

Py-α-β-Diketo-N-methyltetrahydroisochinolin, $C_9H_6O_2(NCH_3)$ (Homo-o-phtalmethylimid). Bildet sich beim Eindampfen einer mit Methylamin gesättigten Lösung von Homo-o-phtalsäure und Destillation des erhaltenen Productes (Gabriel[4]).

Lange, farblose Nadeln. Schmelzpunkt 123°. Siedepunkt 314 bis 318°. Giebt beim Erhitzen mit Aetzkali, Methylalkohol und Methyljodid Trimethylhomo-o-phtalimid (s. d.).

Py-α-β-Diketo-γ-methyltetrahydroisochinolin, $C_9H_6O_2N.CH_3$ (α-Methylhomo-o-phtalimid). Bildet sich beim Erwärmen des α-Methylhomophtalonitrils, $CN.C_6H_4.CH(CH_3)CN$, mit Vitriolöl (Gabriel[5]).

Derbe, glänzende, säulenförmige Krystalle. Schmelzpunkt 145°. Unzersetzt destillirbar. In Alkalien mit gelber Farbe löslich. Wird durch Erwärmen mit Aetzkali und Jodmethyl in das Trimethylhomophtalimid (s. d.) übergeführt. Wird durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure in α-Methylhomo-o-phtalsäure umgewandelt. Giebt beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid Py-α-β-Dichlor-γ-methylisochinolin, $C_9H_4NCl_2CH_3$ (s. d.), und Py-α-Chlor-β-oxy-γ-methylisochinolin, $C_9H_4NCl(OH)CH_3$ (s. d.) (Gabriel[6]).

Py-α-β-Diketo-γ-dimethyltetrahydroisochinolin, $C_9H_5O_2N.(CH_3)_2$ (Dimethylhomo-o-phtalimid). Entsteht beim Erhitzen des Homophtalimids mit alkoholischem Kali und Jodmethyl (Gabriel[7]).

Flache Nadeln. Schmelzpunkt 119 bis 120°. Siedepunkt 318,5° (bei 770 mm Druck). Wird beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure in Dimethylhomophtalsäureanhydrid übergeführt. Bildet beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid Py-α-β-Dichlor-γ-äthylisochinolin, $C_9H_4NCl_2C_2H_5$ (s. d.) (Gabriel[7]). Beim weiteren Erhitzen mit Aetzkali und Jodmethyl entsteht Trimethylhomophtalimid (s. d.).

Py-α-β-Diketo-N-methyl-γ-dimethyltetrahydroisochinolin, $C_9H_4O_2N(CH_3)_3$ (Trimethylhomophtalimid). Entsteht bei weiterer

[1]) B. (1887) 20, 1203. — [2]) Ibid. 1204. — [3]) Ibid. 1205. — [4]) B. (1886) 19, 2365. — [5]) B. (1887) 20. 2503. — [6]) Ibid. 2504. — [7]) B. (1886) 19, 2363 u. (1887) 20, 1199.

Methylirung des Dimethylhomophtalimids (Gabriel[1]) und des Homo-o-phtalmethylimids.

Lange, gezahnte Nadeln. Schmelzpunkt 102 bis 103°. Sublimirbar. Siedepunkt 294,5° bei 770 mm Druck. Wird beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure in Methylamin und Dimethylhomophtalsäureanhydrid gespalten.

Py-α-β-Diketo-N-äthyltetrahydroisochinolin, $C_9H_6O_2(NC_2H_5)$ (Homo-o-phtaläthylimid). Durch Destillation des homophtalsauren Aethylamins gewonnen (Pulvermacher[2]).

Nadeln. Schmelzpunkt 105°. Giebt beim Erhitzen mit Jodäthyl und Aetzkali Triäthylhomophtalimid (s. d.). Vereinigt sich mit Benzaldehyd zum Benzalhomo-o-phtaläthylimid, $C_{11}H_9O_2N:CH.C_6H_5$ (s. d.); giebt mit Diazobenzolchlorid Homo-o-phtaläthylimidazobenzol, $C_{11}H_{10}O_2N.N_2C_6H_5$ (Pulvermacher[3]).

Py-α-β-Diketo-N-benzyltetrahydroisochinolin, $C_9H_6O_2(NCH_2C_6H_5)$ (Homo-o-phtalbenzylimid). Entsteht bei der Destillation der Homophtalsäure mit Benzylamin (Pulvermacher[4]).

Gelblichgrüne Krystalle. Schmelzpunkt 127°. Wird durch Erhitzen mit Benzylchlorid und Aetzkali in Tribenzylhomophtalimid (s. d.) übergeführt.

Benzalhomo-o-phtaläthylimid, $C_{11}H_9O_2N:CH.C_6H_5$. Entsteht beim Erhitzen des Homo-o-phtaläthylimids mit Benzaldehyd (Pulvermacher[5]).

Sternförmig gruppirte, gelbliche Nadeln. Schmelzpunkt 97°.

Homo-o-phtaläthylimidoazobenzol, $C_{11}H_{10}O_2N.N_2C_6H_5$. Durch Einwirkung einer alkalischen Lösung von Homo-o-phtaläthylimid auf eine Diazobenzolchloridlösung erhalten (Pulvermacher[6]).

Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 139°.

Py-α-β-Diketo-γ-äthyltetrahydroisochinolin, $C_9H_6NO_2.C_2H_5$ (α-Aethylhomo-o-phtalimid). Entsteht beim Erwärmen des α-Aethylhomo-o-phtalonitrils, $CN.C_6H_4.CH(C_2H_5)CN$, mit Vitriolöl (Gabriel[7]).

Farblose Nädelchen. Schmelzpunkt 97 bis 99°. In Alkalien mit gelber Farbe löslich.

Py-α-β-Diketo-γ-diäthyltetrahydroisochinolin, $C_9H_5O_2N(C_2H_5)_2$ (Diäthylhomophtalimid). Entsteht beim Erhitzen des Homophtalimids mit Natriumalkoholat und Jodäthyl (Pulvermacher[8]).

Weisse Blättchen. Schmelzpunkt 144°. Löslich in Alkalien. Giebt bei weiterem Erhitzen mit alkoholischem Kali und Jodäthyl Triäthyl-

---

[1]) B. (1886) 19, 2364 u. (1887) 20, 1199. — [2]) B. (1887) 20, 2493. — [3]) Ibid. 2498. — [4]) Ibid. 2497. — [5]) Ibid. 2498. — [6]) Ibid. — [7]) Ibid. 2505. — [8]) Ibid. 2492.

homophtalimid (s. d.). Wird beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure in Diäthylhomo-o-phtalsäureanhydrid übergeführt (Pulvermacher[1]).

Py-α-β-Diketo-N-äthyl-γ-diäthyltetrahydroisochinolin, $C_9H_4O_2N(C_2H_5)_3$ (Triäthylhomophtalimid). Entsteht beim Erhitzen des Diäthylhomophtalimids oder des Homophtaläthylimids mit alkoholischem Kali und Jodäthyl (Pulvermacher[2]).

Weisse, strahlig-krystallinische Masse. Schmelzpunkt 50°. Siedepunkt 308 bis 309°. Unlöslich in Kalilauge. Die Entstehung dieser Verbindung aus dem Homophtaläthylimid beweist, dass eine Aethylgruppe am Stickstoffatom sich befindet.

Py-α-β-Diketo-γ-dibenzyltetrahydroisochinolin, $C_9H_5O_2N(CH_2C_6H_5)_2$ (α-Dibenzylhomo-o-phtalimid). Entsteht beim Erhitzen von Homophtalimid mit Natriumalkoholat und Benzylchlorid (Pulvermacher[3]).

Gelbe Blättchen. Schmelzpunkt 174°. In Alkalien unlöslich. Giebt beim Erhitzen mit Aetzkali und Benzylchlorid Tribenzylhomophtalimid (s. d).

Py-α-β-Diketo-N-benzyl-γ-dibenzyltetrahydroisochinolin, $C_9H_4O_2N(CH_2C_6H_5)_3$. Entsteht beim Erhitzen des Dibenzylhomophtalimids oder des Homophtalbenzylimids mit alkoholischem Kali und Benzylchlorid (Pulvermacher[4]).

Gelblichweisse Blättchen. Schmelzpunkt 109°.

Mehrkernige Verbindungen der Isochinolinreihe.

Wie von dem Chinolin, so können auch von dem Isochinolin mehrkernige Verbindungen abgeleitet werden, indem ein oder mehrere Wasserstoffatome des Isochinolinrestes durch einen aromatischen oder einen anderen Rest vertreten werden. Während indessen von dem Chinolin sich eine grosse Anzahl derartiger Verbindungen ableitet, ist die Zahl der hierher gehörigen Verbindungen der Isochinolinreihe eine nur beschränkte. Es sind einige Phenylisochinolinverbindungen dargestellt worden, und ferner ist das Papaverin als ein Derivat eines Isochinolinphenylmethans, $C_9H_6N.CH_2.C_6H_5$, anzusehen (s. u.).

Phenylisochinoline.

Das Ausgangsproduct für die Darstellung der Phenylisochinoline, $C_9H_6N.C_6H_5$, ist das Isobenzalphtalimidin oder Py-α-Keto-β-

[1]) B. (1887) 20, 2494. — [2]) Ibid. 2493 f. — [3]) Ibid. 2496. — [4]) Ibid. 2498.

phenyldihydroisochinolin, das durch Einwirkung von Ammoniak auf Isobenzalphtalid erhalten wird:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH:C.C_6H_5\\ \quad|\\ CO.O\end{array}\right. + NH_3 = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH:C.C_6H_5\\ \quad|\\ CO.NH\end{array}\right. + H_2O.$$

Wird diese Verbindung mit Phosphortrichlorid, bezw. Phosphorpentachlorid behandelt, so entsteht Py-α-Chlor-β-phenylisochinolin, bezw. Py-α-γ-Dichlor-β-phenylisochinolin.

Ebenso entsteht ein nitrirtes Chlorphenylisochinolin bei der Behandlung des Nitroisobenzalphtalimidins mit Chlorphosphor. Das Verhalten dieser gechlorten Phenylisochinoline gegenüber reducirenden Mitteln und bei Einwirkung von Natriumalkoholat ist genau das gleiche, wie das der gechlorten Isochinoline (vgl. S. 547 f.).

Bemerkenswerth ist nur die leichte Reducirbarkeit des Mono- und Dichlor-Py-β-phenylisochinolins. Werden diese Verbindungen mit Natriumamalgam behandelt, so werden nicht nur die Halogene durch Wasserstoff ersetzt, sondern es tritt auch gleichzeitig eine Anlagerung von Wasserstoff ein, so dass Py-β-Phenyltetrahydroisochinolin, $C_9H_{10}N.C_6H_5$, erhalten wird.

Py-β-Phenylisochinolin, $C_9H_6N.C_6H_5$. Entsteht beim Erhitzen des Py-α-Chlor-β-phenylisochinolins, $C_9H_5NCl.C_6H_5$, mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor (Gabriel[1]). Bildet sich ferner auch in kleiner Menge bei der Destillation von Phtalimid mit Zinkstaub (Gabriel[2]).

Rhombische Blättchen. Schmelzpunkt 103 bis 105°.

$(C_{15}H_{11}N.HCl)_2PtCl_4$. Orangerothe Nädelchen.

Derivate des Phenylisochinolins.

Py-α-Chlor-β-phenylisochinolin, $C_9H_5NClC_6H_5$. Durch Erhitzen des Isobenzalphtalimidins, $C_{15}H_{11}ON$, mit Phosphoroxychlorid erhalten (Gabriel[3]).

Nadeln. Schmelzpunkt 77 bis 78°.

Py-γ-Chlor-β-phenylisochinolin, $C_9H_5NClC_6H_5$. Wird erhalten durch theilweise Reduction des Py-α-γ-Dichlor-β-phenylisochinolins mittelst Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor (Gabriel[4]).

Demantglänzende, säulenförmige Krystalle. Schmelzpunkt 68 bis 70°. Schwach basisch. Wird durch Kaliumpermanganat zu Phtalsäure und Benzoësäure oxydirt.

[1]) B. (1885) 18, 3477. — [2]) B. (1880) 13, 1684; (1885) 18, 3478. — [3]) B. (1885) 18, 3473. — [4]) Ibid. 3475.

$C_{15}H_{10}ClN.HCl$. Kleine Krystalle. — $(C_{15}H_{10}ClN.HCl)_2PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln.

Py-α-γ-Dichlor-β-phenylisochinolin, $C_9H_4NCl_2C_6H_5$. Bildet sich beim Erhitzen von Py-α-Chlor-γ-phenylisochinolin, $C_9H_5NClC_6H_5$. oder von Isobenzalphtalimidin, $C_9H_6ON.C_6H_5$, mit Phosphorpentachlorid (Gabriel[1]).

Krystalle. Schmelzpunkt 162 bis 163°. Wird durch Jodwasserstoffsäure und rothen Phosphor zunächst zu Py-γ-Chlor-β-phenylisochinolin, $C_9H_5NClC_6H_5$, dann zu Py-β-Phenylisochinolin, $C_9H_6N.C_6H_5$, reducirt. Giebt beim Erhitzen mit Natriummethylalkolat den Methyläther des Py-γ-Chlor-β-phenyloxyisochinolins, $C_9H_4NClCH_3(OCH_3)$ (s. d.).

Py-α-Chlor-γ-nitro-β-phenylisochinolin, $C_9H_4NCl(NO_2)C_6H_5$. Entsteht beim Erhitzen des Nitroisobenzalphtalimidins,

$$C_6H_4\langle{}^{C(NO_2):CC_6H_5}_{CO \text{———} NH}$$, mit Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid (Gabriel[2]).

Nadeln. Schmelzpunkt 155 bis 156°. Moschusähnlich riechend. Wird durch Jodwasserstoffsäure zu Py-γ-Amido-β-phenylisochinolin, $C_9H_5N(NH_2)C_6H_5$ (s. d.), reducirt.

Py-γ-Amido-β-phenylisochinolin, $C_9H_5N(NH_2)C_6H_5$. Entsteht bei der Reduction des Py-α-Chlor-γ-nitro-β-phenylisochinolins, $C_9H_4NCl(NO_2)C_6H_5$, mittelst Jodwasserstoffsäure (Gabriel[3]).

Gelbe Blättchen oder Nadeln. Schmelzpunkt 100°.

$C_{15}H_{12}N_2.HJ$. Gelbe Krystalle.

Py-α-Oxy-β-phenylisochinolin. Nur der Aethyläther dieser Verbindung, $C_9H_5N(OC_2H_5)C_6H_5$, ist bekannt. Derselbe entsteht beim Erhitzen des Py-α-Chlor-β-phenylisochinolins mit Natriumäthylalkoholat (Gabriel[4]).

Nadeln. Schmelzpunkt 45 bis 46°. Wird durch rauchende Salzsäure sofort in Isobenzalphtalimidin und Chloräthyl zerlegt (Gabriel[5]).

$(C_{17}H_{15}ON.HCl_2)PtCl_4$. Röthliche Körner.

Py-γ-Chlor-α-oxy-β-phenylisochinolin, $C_9H_4NCl(OH)C_6H_5$ (Chlorisobenzalphtalimidin). Durch Verseifung des Methyläthers beim Erhitzen mit Salzsäure auf 100° erhalten (Gabriel[5]).

Feine, seideglänzende Nadeln. Schmelzpunkt 211 bis 212°.

Py-γ-Chlor-α-methoxy-β-phenylisochinolin, $C_9H_4NCl(OCH_3)C_6H_5$. Entsteht beim Erhitzen des Py-α-γ-Dichlor-β-phenylisochinolins, $C_9H_4NCl_2C_6H_5$, mit Natriummethylalkoholat (Gabriel[6]).

Nadeln. Schmelzpunkt 76°. Wird durch rauchende Salzsäure zum Py-γ-Chlor-α-oxy-β-phenylisochinolin verseift (s. o.).

---

[1]) B. (1885) 18, 2450 u. 3473. — [2]) B. (1886) 19, 834. — [3]) Ibid. — [4]) Ibid. 835. — [5]) Ibid. 2358. — [5]) Ibid. — [6]) Ibid. 2357.

Py-α-Oxy-γ-nitro-β-phenylisochinolin, $C_9H_4N(OH)(NO_2)C_6H_5$ (Nitroisobenzalphtalimidin). Entsteht beim Einleiten von salpetriger Säure in eine eisessigsaure Lösung von Isobenzalphtalimidin (Gabriel[1]).

Gelbe Krystalle. Schmelzpunkt 245°. Wird durch Jodwasserstoffsäure zu Py-α-Oxy-γ-amido-β-phenylisochinolin, $C_9H_4N(OH)(NH_2)C_6H_5$ (s. d.), reducirt. Giebt beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid Py-α-Chlor-γ-nitro-β-phenylisochinolin, $C_9H_4NCl(NO_2)C_6H_5$ (s. d.).

Py-α-Methoxy-γ-nitro-β-phenylisochinolin, $C_9H_4N(OCH_3)(NO_2)C_6H_5$. Beim Erhitzen des Py-$\alpha$-Oxy-$\gamma$-nitro-$\beta$-phenylisochinolins mit Aetzkali, Methylalkohol und Jodmethyl entstehend (Gabriel[2]).

Schwefelgelbe Krystalle. Schmelzpunkt 167 bis 169°.

Py-α-Oxy-γ-amido-β-phenylisochinolin, $C_9H_4N(OH)(NH_2)C_6H_5$ (Amidoisobenzalphtalimidin). Durch Reduction des Py-α-Oxy-γ-nitro-β-phenylisochinolins, $C_9H_4N(OH)(NO_2)C_6H_5$ (s. d.), mittelst Jodwasserstoffsäure erhalten (Gabriel[3]).

Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 190°.

Py-α-Keto-β-phenyldihydroisochinolin, $C_9H_6ONC_6H_5$ (Isobenzalphtalimidin). Entsteht beim Erhitzen des Isobenzalphtalids mit alkoholischem Ammoniak (Gabriel[4]).

Glänzende, trikline Nadeln oder Säulen. Schmelzpunkt 197°. Bildet beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid Py-α-γ-Dichlor-β-phenylisochinolin, $C_9H_4NCl_2C_6H_5$, und bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid oder Phosphoroxychlorid Phenylchlorisochinolin.

Py-β-Phenyltetrahydroisochinolin, $C_9H_{10}N.C_6H_5$. Entsteht bei der Behandlung des Monochlor- oder Dichlor-Py-β-phenylisochinolins mit Natriumamalgam (Gabriel[5]).

Glasglänzende Krystalle. Schmelzpunkt 45 bis 48°.

$C_{15}H_{15}N.HCl$. Nadeln.

Isochinolinphenylmethan.

Während diese Verbindung selbst nicht bekannt ist, ist das Papaverin, ein Alkaloid des Opiums, durch die Untersuchungen von Goldschmiedt als ein Abkömmling des Isochinolinphenylmethans erkannt und durch eine Reihe von Reactionen in einfachere Isochinolinderivate übergeführt worden.

Papaverin, $C_{20}H_{21}NO_4$. Von Merck[6]) 1848 im Opium entdeckt. Wird in der Weise gewonnen, dass der wässerige Opiumauszug mit Ammoniak gefällt, und der getrocknete Niederschlag mit Alkohol aus-

[1]) B. (1886) 19, 831. — [2]) Ibid. 832. — [3]) Ibid. 833. — [4]) B. (1885) 18, 2449. — [5]) Ibid. 3479. — [6]) A. 66, 125; 73, 50.

gezogen wird. Die sich ausscheidenden Krystalle werden durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, und das Papaverin schliesslich durch Ueberführen in das salzsaure oder oxalsaure Salz in völlig reinem Zustande gewonnen. Reines Papaverin muss sich in der Kälte in concentrirter Schwefelsäure farblos auflösen; erst beim Erwärmen darf eine violette Färbung eintreten (Hesse[1]). Oder die Lösung des oxalsauren Salzes wird mit Ferricyankalium versetzt, wodurch nur das Papaverin gefällt wird (Plugge[2]).

Von Hesse ist (a. a. O.) für das Papaverin die Formel $C_{21}H_{21}NO_4$ aufgestellt worden; durch die älteren Untersuchungen aber von Merck sowie durch die in neuester Zeit ausgeführten Untersuchungen von G. Goldschmiedt ist die Richtigkeit der ursprünglichen Formel $C_{20}H_{21}NO_4$ bestätigt worden.

Farblose, rhombische Prismen. Schmelzpunkt 147 bis 148°. In Wasser unlöslich; schwer löslich in Alkohol und Aether. Optisch inactiv (Goldschmiedt[3]). Löst sich in concentrirter Schwefelsäure erst beim Erwärmen mit violetter Farbe. Aeussert hypnotische und convulsionserregende Wirkungen, aber in bedeutend schwächerem Grade als Morphin.

Die Zusammensetzung des Papaverins ist durch eine Reihe von Untersuchungen durch G. Goldschmiedt[4]) mit grosser Sicherheit festgestellt worden, und zwar in erster Linie durch ein eingehendes Studium des Verhaltens des Papaverins gegen oxydirende Mittel.

Durch Kaliumpermanganat wird Papaverin zunächst in schwach saurer Lösung zu einer neuen Base, dem Papaveraldin, $C_{20}H_{19}NO_5$, oxydirt:

$$C_{20}H_{21}NO_4 + 2O = C_{20}H_{19}NO_5 + H_2O.$$

Bei längerer Einwirkung des Oxydationsmittels in der Kälte aber entsteht eine Anzahl von stickstofffreien und stickstoffhaltigen Verbindungen neben einander, nämlich Veratrumsäure, $C_6H_3(OCH_3)_2COOH$. Hemipinsäure, $C_6H_2(OCH_3)_2(COOH)_2$, Hemipinisoimid, $C_{10}H_9NO_4$, Papaverinsäure, $C_{16}H_{13}O_7N$, Dimethylätherdioxyphtalsäure, $(CH_3O)_2C_6H_2(CO_2H)_2$, Brenzcatechindimethyläther, $C_6H_4(OCH_3)_2$, Oxalsäure sowie Dimethoxylisochinolincarbonsäure, $C_9H_4N(OCH_3)_2COOH$, und α-β-γ-Pyridintricarbonsäure oder Carbocinchomeronsäure, $C_5H_2N(COOH)_3$.

Die letztere Säure ist offenbar durch weitere Oxydation der Dimethoxychinolincarbonsäure entstanden; dass diese aber ein Isochinolinderivat ist, ergiebt sich daraus, dass diese Säure beim Erhitzen mit Jodwasserstoff unter Abspaltung der Methylgruppen zunächst in eine Dioxychinolincarbonsäure, $C_9H_4N(OH)_2COOH$, übergeht, dann aber beim längeren Erhitzen über ihren Schmelzpunkt Kohlensäure verliert, also ein Dioxychinolin bildet, und schliesslich bei der Destillation mit

[1]) A. 153, 75; Suppl. 8, 289. — [2]) Rec. trav. chim. 6, 157. — [3]) M. 9, 42. — [4]) M. 4, 704; 6, 372, 667, 954; 7, 485; 8, 510; 9, 42, 327, 349.

Zinkstaub in Isochinolin übergeführt wird. Mithin müssen auch das erwähnte Dioxychinolin, die Dioxychinolincarbonsäure, und endlich die Dimethoxychinolincarbonsäure Isochinolinderivate sein. Da aber diese Dimethoxyisochinolincarbonsäure bei weiterer Oxydation Pyridintricarbonsäure liefert, so folgt daraus, dass die beiden Methoxylgruppen jener Säure in dem Chinolinkern sich befinden müssen, und da das Isochinolin bei der Oxydation die β-γ-Pyridindicarbonsäure bildet, die hier aus der Dimethoxylisochinolincarbonsäure erhaltene Pyridintricarbonsäure ausserdem aber auch noch eine Carboxylgruppe in der α-Stellung enthält, so ergiebt sich, dass die Carboxylgruppe der Dimethoxyisochinolincarbonsäure in der α-Stellung zum Stickstoff sich befinden muss. Sie würde demnach folgende Constitution besitzen:

COOH

N (O C $H_3)_2$

Dimethoxylisochinolincarbonsäure

Zweifelhaft kann hierbei nur noch die Stellung der beiden Methoxylgruppen in dem Chinolinkern erscheinen.

Die Annahme, dass hier Isochinolinderivate vorliegen, findet eine weitere Bestätigung dadurch, dass das aus dem Papaverin bei der Oxydation zunächst entstehende Papaveraldin beim Schmelzen mit Aetzkali ein Dimethoxylchinolin bildet, welches bei der Oxydation — neben Hemipinsäure — Cinchomeronsäure oder β-γ-Pyridintricarbonsäure entstehen lässt. Wäre das Dimethoxychinolin ein Chinolinderivat, so hätte Chinolinsäure entstehen müssen. Durch diese Reactionen ist mithin die Zugehörigkeit der erwähnten Verbindungen zum Isochinolin erwiesen.

Auf Grund der beobachteten Spaltungsproducte stellt nun Goldschmiedt folgende Constitutionsformel des Papaverins auf:

O CH_3

O C H_3

C H_2

N (O C $H_3)_2$

d. h. das Papaverin wäre dann als ein Derivat eines Phenyl-isochinolinmethans anzusehen. Eine derartige Constitutionsformel erklärt in der That in befriedigender Weise die Entstehung der verschiedenen Oxy-

dationsproducte: die Veratrumsäure, $C_6H_3(OCH_3)_2COOH$, wird gebildet durch Abspaltung des methoxylirten Phenylrestes und Oxydation der CH_2-Gruppe zur Carboxylgruppe; die Hemipinsäure, $C_6H_2(OCH_3)_2(COOH)_2$, verdankt ihre Entstehung dem Zerfall des Isochinolinrestes, während andererseits die Dimethoxyisochinolincarbonsäure durch Wegoxydation des Restes $C_6H_3(OCH_3)_2CH_2$– sich bildet. Die angenommene Constitutionsformel steht also mit den beobachteten Thatsachen im vollen Einklange. Damit findet auch gleichzeitig die Constitution einer Säure ihre Erklärung, welche bei der Oxydation des Papaverins bei 100° entsteht: nämlich der Papaverinsäure, $C_{16}H_{13}NO_7$, sowie der aus dieser durch Abspaltung von Kohlensäure sich bildenden Pyropapaverinsäure, $C_{15}H_{13}NO_5$. Beide Säuren sind entstanden zu denken durch Oxydation des in dem Isochinolin enthaltenen Benzolkernes und werden folgende Constitution besitzen:

```
     OCH3                      OCH3
     /\                        /\
    |  |OCH3                  |  |OCH3
    |  |                      |  |
     \/                        \/
     |                         |
     CO                        CO
     |                         |
  N /\ COOH                 N /\ H
   |  |                      |  |
   |  |COOH                  |  |COOH
    \/                        \/
Papaverinsäure          Pyropapaverinsäure
```

Endlich steht mit diesen Formeln auch im Einklange, dass sowohl die Papaverinsäure als das Papaverin beim Schmelzen mit Aetzkali Protocatechusäure, $C_6H_3(OH)_2COOH$, neben anderen Zersetzungsproducten [Homobrenzcatechin, Methylamin (?) u. s. w.] bildet.

$C_{20}H_{21}O_4N.HCl$. Monokline Säulen [Foullon[1]), Kopp[2])]. Schmelzpunkt 220 bis 221°. — $(C_{20}H_{21}O_4N.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Kleine, rhombische Krystalle[1]). Schmelzpunkt 198°. — $(C_{20}H_{21}O_4N.HCl)_2HgCl_2$. Blättchen (Hesse[3]) oder Prismen (Goldschmiedt[4]). — $(C_{20}H_{21}O_4N.HCl)_2ZnCl_2$. Tafeln (Foullon[5]). — $(C_{20}H_{21}O_4N.HCl)_2ZnJ_2$. Blättchen. — $(C_{20}H_{21}O_4N.HCl)_2CdCl_2$. Tetragonale Krystalle. — $(C_{20}H_{21}O_4N.HCl)_2CdBr_2$. Schmelzpunkt 185°. — $(C_{20}H_{21}O_4N.HCl)_2CdJ_2$. Dünne Blättchen. Schmelzpunkt 180°. — $C_{20}H_{21}O_4N.HBr$. Monokline Krystalle. Schmelzpunkt 213 bis 214°. — $C_{20}H_{21}O_4N.HJ$. Monokline Krystalle. Dimorph [Foullon[6]), How[7])]. Schmelzpunkt 200°. — $C_{20}H_{21}O_4N.HJ.J_2$. Purpurrothe Prismen (Anderson und Jörgensen[8]). — $C_{20}H_{21}O_4N.HJ.J_4$. Röthliche Nadeln. — $C_{20}H_{21}O_4N.HNO_3$. Helle, monokline Tafeln. — $C_{20}H_{21}O_4N.C_6H_5COOH$. Trikline Krystalle. Schmelzpunkt 145°. — $C_{20}H_{21}O_4N.C_6H_4(OH)COOH$. Tafeln. Schmelz-

[1]) M. 6, 675. — [2]) A. 66, 127. — [3]) A. 153, 77; cf. auch Foullon, M. 6, 688. — [4]) Ibid. 674. — [5]) Ibid. 690 u. 7, 514. — [6]) M. 6, 679. — [7]) A. 92, 336. — [8]) J. pr. Ch. (N. F.) 2, 441.

punkt 130°. — $C_{20}H_{21}O_4N.CH_3J + 4H_2O$. Blättchen [Claus u. Hüetlin[1]), Goldschmiedt[2])]. Schmelzpunkt (wasserhaltig) 55 bis 56°, wasserfrei 195°. Enthält 7 Mol. H_2O (Claus und Edinger[3]). Nach Stransky[4]) wird durch Aetzkali in der siedenden wässerigen Lösung des Papaverinmethyljodides das Papaverinmethylhydroxyd, $C_{20}H_{21}O_4N.CH_3OH$, frei gemacht, krystallwasserhaltige, leicht verwitternde Krystalle, Schmelzpunkt 215°. Nach Claus und Edinger[3]) dagegen besitzt die hier entstehende Base eine andere Zusammensetzung. — $C_{20}H_{21}O_4N.CH_3Cl$. Lange Nadeln. Schmelzpunkt 75°. — $(C_{20}H_{21}O_4N.CH_3Cl)_2PtCl_4$. Kleine Tafeln. — $(C_{20}H_{21}O_4N.CH_3)_2Cr_2O_7$. Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 85°. — $(C_{20}H_{21}O_4N.CH_3)[C_6H_2(NO_2)_3O]$. Goldgelbe Tafeln. Schmelzpunkt 205°. — $C_{20}H_{21}O_4N.C_2H_5J$. Weingelbe, körnige Krystalle. Schmelzpunkt 216° (Claus und Hüetlin[5]). Wird das Papaverinäthylbromid mittelst Kaliumpermanganat oxydirt, so entsteht neben Veratrumsäure, Aethyl-m-Hemipinisoimid und anderen Zersetzungsproducten Papaveraldin (s. d.). Wird beim Erhitzen mit Kalilauge in das Aethylpapaveriniumoxyd (s. u.) übergeführt. — $C_{20}H_{21}O_4N.C_2H_5Cl + 4H_2O$. Glasglänzende, kurze, säulenförmige Krystalle. — $(C_{20}H_{21}O_4N.C_2H_5Cl)_2PtCl_4$. Gelber Niederschlag. Schmelzpunkt 223°. — $C_{20}H_{21}O_4N.C_2H_5Br + 2^1/_2H_2O$ (?). Nadeln oder Tafeln. — $C_{20}H_{21}O_4N.C_2H_5NO_3 + 3H_2O$. Glasglänzende Säulen. — Aethylpapaveriniumoxyd, $(C_{20}H_{21}O_4N.C_2H_5)_2O$. Durch Erhitzen des Papaverinäthylbromids mit Aetzkali in wässeriger Lösung erhalten (Stransky[6]). Krystallwasserhaltige, schnell verwitternde, prismatische Tafeln; alkalisch reagirend. — $C_{20}H_{21}O_4N.C_6H_5CH_2Cl + 7H_2O$. Octaëdrische Krystalle (Claus und Hüetlin[7]). Enthält 9 Mol. H_2O (Goldschmiedt[8]). Wird durch Kaliumpermanganat zu Veratrumsäure, Benzylhemipinisoimid, Benzylpapaveraldin und anderen einfacheren Verbindungen oxydirt (Goldschmiedt[9]). — $(C_{20}H_{21}O_4N.C_6H_5CH_2Cl)_2PtCl_4$. Hellgelbes Krystallpulver. — $(C_{20}H_{21}O_4N.C_6H_5CH_2)_2O$. Durch Erhitzen des Papaverinbenzylchlorides mit Kalilauge erhalten (Stransky[10]). Lange Nadeln. Schmelzpunkt 165°. — $(C_{20}H_{21}O_4N.C_6H_5.CH_2)_2Cr_2O_7$. Hellgelbe Tafeln. Schmelzpunkt 85°. — $C_{20}H_{21}O_4N.C_6H_5CH_2.[C_6H_2(NO_2)_3O]$. Gelbe Tafeln. Schmelzpunkt 185°. — $C_{20}H_{21}O_4N.C_6H_4(NO_2).CH_2Cl + 4H_2O$ ($6H_2O$ und $9H_2O$). Hellgelbe Krystalle (Seutter[11]). — $[C_{20}H_{21}O_4N.C_6H_4(NO_2)CH_2Cl]_2.PtCl_4$. Krystallinisch. — $C_{20}H_{21}O_4N.C_6H_4(NO_2)CH_2.NO_3 + 1^1/_2H_2O$. Prismen. — $[C_{20}H_{21}O_4N.C_6H_4(NO_2)CH_2]_2Cr_2O_7$. Helle Prismen. — $C_{20}H_{21}O_4N.C_6H_4(NO_2)CH_2.[C_6H_2(NO_2)_3O]$. Gelber Niederschlag. — $C_{20}H_{21}O_4N.C_6H_5COCH_2Br + 2^1/_2H_2O$. Lange, gelbe Pyramiden. Schmelzpunkt 194° (Seutter[12]). Wird durch concentrirte Natronlauge in $C_{20}H_{21}O_4N.C_6H_5CO.CH_2OH$, orangerother Niederschlag, übergeführt. Wird dieses Hydroxyd mit Alkohol erhitzt, so wird es in das Oxyd $(C_{20}H_{21}O_4N.C_6H_5COCH_2)_2O$, farblose Nadeln, Schmelzpunkt 186 bis 187°, übergeführt. — $C_{20}H_{21}O_4N.C_6H_5.COCH_2Cl + 6H_2O$. Lange, gelbe, seideglänzende Nadeln. — $(C_{20}H_{21}O_4N.C_6H_5COCH_2Cl)_2.PtCl_4$. Röthlicher Niederschlag. — $C_{20}H_{21}O_4N.C_6H_5.COCH_2NO_3 + 2H_2O$. Spiesse. Zersetzt sich bei 173°. — $(C_{20}H_{21}O_4N.C_6H_5CO.CH_2.)[C_6H_2(NO_2)_3O]$. Gelbe, seideglänzende Nadeln. Schmelzpunkt 182°.

Monobrompapaverin, $C_{20}H_{20}O_4NBr$. Bei der Einwirkung von Bromwasser auf salzsaures Papaverin entstehend [Anderson[13]), Goldschmiedt[14])].

---

[1]) B. (1885) 18, 1577. — [2]) M. 6, 692. — [3]) J. pr. Ch. 38, 496. — [4]) M. 9, 758. — [5]) B. (1885) 18, 1577. — [6]) M. 9, 752. — [7]) B. (1885) 18, 1577. — [8]) M. 6, 692. — [9]) M. 9, 330. — [10]) Ibid. 756. — [11]) Ibid. 857. — [12]) Ibid. 1035. — [13]) A. 94, 235. — [14]) M. 6, 673.

Monokline Krystalle. Schmelzpunkt 144 bis 145°.

$C_{20}H_{20}O_4NBr.HBr$. Krystallpulver.

Nitropapaverin, $C_{20}H_{20}O_4N.NO_2 + H_2O$. Beim Erhitzen des Papaverins mit Salpetersäure (specif. Gew. 1,06) entstehend (Hesse[1]).

Blassgelbe, zarte Prismen. Schmelzpunkt 163°.

$C_{20}H_{20}O_6N_2.HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$. Blassgelbe, seideglänzende Prismen. — $(C_{20}H_{20}O_6N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. — $C_{20}H_{20}O_6N_2.HJ$. Gelbe Blättchen oder Prismen. — $C_{20}H_{20}O_6N_2.HNO_3 + H_2O$. Prismen. — $(C_{20}H_{20}O_6N_2)_2.H_2SO_4 + 8H_2O$. Blassgelbe Prismen. — $C_{20}H_{20}O_6N_2.C_2O_4H_2 + 2H_2O$. Gelbe Prismen.

Tetrahydropapaverin, $C_{20}H_{25}O_4N$. Entsteht beim Behandeln des Papaverins mit Zinn und Salzsäure (Goldschmiedt[2]).

Kleine Prismen. Schmelzpunkt 200 bis 201°.

$C_{20}H_{25}O_4N.HCl + 3H_2O$. Monokline Prismen. Schmelzpunkt 290°. — $(C_{20}H_{25}O_4N.HCl)_2PtCl_4 + 3H_2O$. Hellgelbe Nadeln. — $C_{20}H_{25}O_4N.H_2SO_4 + 7H_2O$. Spiessige Krystalle. — $C_{20}H_{25}O_4N.H_2Cr_2O_7$. Chromrothe, glänzende Prismen. — $C_{20}H_{25}O_4N.C_2O_4H_2 + 6H_2O$. Prismen. — $C_{20}H_{25}O_4N.C_6H_2(NO_2)_3OH$. Citronengelbe Nadeln. Schmelzpunkt 270°.

Papaverolin, $C_{16}H_{13}O_4N$. Entsteht beim Erhitzen des Papaverins mit Jodwasserstoffsäure (Goldschmiedt[3]), indem Jodmethyl abgespalten wird:

$$\underset{\text{Papaverin}}{C_{20}H_{21}O_4N} + 4HJ = \underset{\text{Papaverolin}}{C_{16}H_{13}O_4N} + 4CH_3J.$$

$C_{16}H_{13}O_4N.HJ + 2H_2O$. Nadeln.

Papaveraldin, $C_{20}H_{19}NO_5$. Wird durch Oxydation des Papaverins mittelst Kaliumpermanganat in verdünnter, schwefelsaurer Lösung erhalten (Goldschmiedt[4]). [Daneben entsteht auch Dimethoxyisochinolincarbonsäure, Veratrumsäure und Hemipinsäure (Goldschmiedt[5])].

Gelbliches Krystallpulver. Schmelzpunkt 210°. In concentrirter Schwefelsäure mit feurig gelbrother Farbe löslich, die beim Erwärmen dunkelviolett wird. Wird beim Erhitzen mit festem Aetzkali und wenig Wasser in Dimethoxyisochinolin und Veratrumsäure gespalten.

$C_{20}H_{19}O_5N.HCl + 2\frac{1}{2}H_2O$ (?). Glänzende, gelbe, feine Krystalle. — $(C_{20}H_{19}O_5N.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Glänzende, orangerothe Prismen. — $C_{20}H_{19}O_5N.HNO_3 + 2H_2O$. Feine, citronengelbe Nadeln. Wird durch siedendes Wasser zerlegt. — $C_{20}H_{19}O_5N.H_2SO_4$. Citronengelbe Nadeln. — $C_{20}H_{19}O_5N.C_6H_2(NO_2)_3OH$. Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 208 bis 209°. — $C_{20}H_{19}O_5N.CH_3J + 3H_2O$. Gelbe Prismen. Von 126° ab erweichend, bei 136° schmelzend. — $C_{20}H_{19}O_5N.C_2H_5Br + 3H_2O$. Prismen. — Benzylpapaveraldin, $C_{27}H_{27}O_6N$ (oder $C_{54}H_{52}O_{11}N_2$). Durch Oxydation des Papaverinbenzylchlorides mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung erhalten (Goldschmiedt[6]). Feine Nadeln. Schmelzpunkt 153 bis 154°.

---

[1]) A., Suppl. 8, 292. — [2]) M. 7, 495. — [3]) M. 6, 967. — [4]) Ibid. 956. — [5]) M. 7, 486. — [6]) M. 9, 332.

Papaveraldoxim, $C_{20}H_{20}O_5N_2$. Entsteht beim Erhitzen von Papaveraldin mit salzsaurem Hydroxylamin und Sodalösung (Goldschmiedt[1]).

Nadeln. Schmelzpunkt 245°.

Phenylhydrazinverbindung des Papaveraldins, $C_{26}H_{27}O_4N_3$. Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf eine Lösung von Papaveraldin in Eisessig erhalten (Goldschmiedt[2]).

Rothgelbe, kleine Krystallaggregate. Schmelzpunkt 80 bis 81°.

Die Entstehung des Papaveraldoxims und der Phenylhydrazinverbindung des Papaveraldins zeigen, dass in dem Papaveraldin eine Ketongruppe enthalten sein muss. Da nun ferner das Papaveraldin, $C_{20}H_{19}O_5N$, sich von dem Papaverin, $C_{20}H_{21}O_4N$, nur durch den Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen und den Mehrgehalt von einem Sauerstoffatom unterscheidet, so ergiebt sich für das Papaveraldin die folgende Constitutionsformel:

OCH_3
OCH_3
CO
N
$(OCH_3)_2$

Papaveraldin

Abkömmlinge des Pyridins von unbekannter Zusammensetzung.

Ausser den in dem Vorhergehenden beschriebenen Abkömmlingen des Pyridins, Chinolins und Isochinolins ist noch eine Anzahl von natürlich vorkommenden Pflanzenbasen bekannt, deren Zusammensetzung bisher noch nicht ermittelt worden ist, deren Zusammenhang mit dem Pyridin aber entweder experimentell bewiesen, oder doch auf Grund des ganzen

[1]) M. 7, 489. — [2]) M. 6, 962.

chemischen Verhaltens derselben, sowie ihres Vorkommens in der Natur wahrscheinlich gemacht worden ist.

Alle diejenigen Pflanzenbasen, für welche ein solcher Zusammenhang mit dem Pyridin oder dem Chinolin bisher in keiner Weise hat festgestellt werden können, sind jedoch in dem Nachstehenden nicht mit aufgeführt.

Bezüglich der Verbreitung dieser Pflanzenbasen in den Pflanzenarten, ihrer Reindarstellung, ihrer zahlreichen bisher dargestellten Salze und einfachen Derivate, sowie ihrer physiologischen Wirkung sei im Einzelnen auf Husemann-Hilger, Pflanzenstoffe, 2. Aufl., sowie auf Jacobsen's Artikel in der Encyklopädie der Naturwissenschaften (Breslau, Trewendt) hingewiesen.

1. Basen der Chinarinde.

In den Rinden der Gattungen Cinchona und Remijia findet sich eine ausserordentlich grosse Anzahl von basischen Verbindungen, von denen nur erst wenige in reinem Zustande dargestellt und näher untersucht worden sind. Von diesen Verbindungen seien hier nur folgende vier aufgeführt:

Cinchonin, $C_{19}H_{22}N_2O$.
Cinchonidin, $C_{19}H_{22}N_2O$.
Chinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2$.
Chinidin, $C_{20}H_{24}N_2O_2$.

Wie die Formeln zeigen, sind je zwei dieser Basen isomer mit einander, und stehen ferner Chinin und Chinidin einerseits zu dem Cinchonin und Cinchonidin andererseits in dem gleichen Verhältnisse, wie das Anisol zum Benzol:

Benzol, C_6H_6.
Anisol, $C_6H_5(OCH_3)$.
Cinchonin (Cinchonidin), $C_{19}H_{22}N_2O$.
Chinin (Chinidin), $C_{19}H_{21}ON_2(OCH_3)$.

Die Gewinnung der Basen aus den Chinarinden geschieht durch Ausziehen der zerkleinerten Rinde mit salzsäurehaltigem Wasser, Ausfällen der Basen aus der filtrirten Lösung mittelst Soda und Abfiltriren und Trocknen des erhaltenen Niederschlages. Die freien Basen werden sodann mit Alkohol ausgezogen und durch Ueberführung in die schwefelsauren Salze von einander getrennt.

Cinchonin, $C_{19}H_{22}N_2O$. Von Pelletier und Caventou[1]) 1820 zuerst in reinem Zustande isolirt. Findet sich in allen Chinarinden

[1]) Ann. Chim. Phys. [2] 15, 291 u. 337; vgl. auch Skraup, A. 197, 353 und Hesse, A. 205, 211.

neben dem Chinin. Glänzende Prismen. Schmelzpunkt 257°. In Wasser unlöslich, löslich in Alkohol. Wird durch Chlorwasser und Ammoniak nicht grün gefärbt. Schwächer physiologisch wirksam als Chinin. Wird durch Salpetersäure zu Cinchoninsäure, Chinolsäure, Carbocinchomeronsäure und Cinchomeronsäure oxydirt (Weidel[1]); bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht Cinchotenin, $C_{18}H_{20}N_2O_3$, und Ameisensäure, bei weiterer Oxydation Cinchoninsäure und Carbocinchomeronsäure [Willm und Caventou[2]), Skraup[3]), vgl. auch Hoogewerff und van Dorp[4])]. Ebenso wird bei der Oxydation mit Chromsäure Cinchoninsäure, und eine grosse Anzahl von Verbindungen erhalten, in denen u. A. Skraup[5]) Kynurin oder Oxychinolin nachwies. Wird durch Chlorphosphor in Cinchoninchlorid, $C_{19}H_{21}ClN_2$, umgewandelt, das beim Erhitzen mit alkoholischem Kali Cinchen, $C_{19}H_{20}N_2$ (rhombische Tafeln, Schmelzpunkt 123 bis 125°), bildet [W. Königs[6]), Comstock und Königs[7])]. Cinchen wird beim Erhitzen mit Salzsäure in eine neue Base, das Apocinchen, $C_{19}H_{19}NO$ (vgl. S. 478), übergeführt. Cinchonin zerfällt beim Erhitzen mit Aetzkali in ein Gemisch der homologen Pyridin- und Chinolinbasen [Gerhardt[8]), Williams[9]), Oechsner de Coninck[10]), Wischnegradsky[11])].

Cinchonidin, $C_{19}H_{22}N_2O$. Von Winkler[12]) 1848 entdeckt. In den meisten Chinarinden sich findend. Glänzende, rhombische Prismen. Schmelzpunkt 206,5°. Wird durch Chlorphosphor in Cinchonidinchlorid, $C_{19}H_{21}ClN_2$, und dieses durch alkoholisches Kali in Cinchen, $C_{19}H_{20}N_2$, umgewandelt (Comstock und Königs[7]). Giebt bei der Oxydation die gleichen Spaltungsproducte wie Cinchonin. Bei der Destillation mit Aetzkali entsteht Chinolin (Leers[13]). Linksdrehend.

Chinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 2H_2O$. Von Pelletier und Caventou[14]) 1820 zuerst in reinem Zustande gewonnen. Farblose Prismen, Nadeln oder amorphes Pulver. Schmelzpunkt 177°. In Wasser schwer löslich, leichter löslich in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung wird durch Chlorwasser und Ammoniak smaragdgrün gefärbt. Wird zu der mit Chlorwasser versetzten Lösung erst Ferrocyankalium und dann Ammoniak hinzugefügt, so entsteht tiefrothe Färbung. Zweisäurige Base; die Salze schmecken stark bitter. Das schwefelsaure Salz zeigt in wässe-

---

[1]) A. **173**, 96; M. **3**, 770; B. (1879) **12**, 1146. — [2]) Bull. soc. chim. **12**, 174 u. 214; A., Suppl. **7**, 249. — [3]) A. **197**, 181 u. 376. — [4]) A. **204**, 84 ff. — [5]) A. **197**, 181 u. 376; M. **3**, 770 u. B. (1883) **16**, 84; Königs, B. (1879) **12**, 97; Comstock und Königs, B. (1884) **17**, 1984; M. **7**, 517. — [6]) B. (1880) **13**, 286; (1881) **14**, 103 u. 1854; (1885) **18**, 2379. — [7]) B. (1884) **17**, 1985; (1885) **18**, 1219; (1886) **19**, 2858; (1887) **20**, 2512 u. 2675. — [8]) A. **42**, 310; **44**, 279. — [9]) Chem. News **44**, 307. — [10]) C. R. **91**, 296; **92**, 413; **94**, 87; **96**, 200, 437; **98**, 235; **99**, 1077. — [11]) B. (1878) **11**, 1253; (1879) **12**, 1480; (1880) **13**, 2318. — [12]) Repert. Pharm. **85**, 392; **98**, 384; **99**, 1; cf. auch Pasteur, Journ. de Pharm. [3] **23**, 123. — [13]) A. **82**, 147. — [14]) Ann. chim. [2] **15**, 291 u. 337.

riger Lösung prachtvolle Fluorescenz. Seiner fieberstillenden Eigenschaften wegen schon seit langer Zeit hoch geschätzt (vergl. Seite 1 und 2).

Wird beim Erhitzen mit Salzsäure unter Abspaltung von Chlormethyl in Apochinin, $C_{19}H_{20}(OH)_2N_2$, übergeführt; es enthält das Chinin mithin eine OCH_3-Gruppe [Zorn[1]), Hesse[2])]. Wird in schwefelsaurer Lösung durch Kaliumpermanganat zunächst in Chitenin, $C_{19}H_{22}N_2O_4 + 4H_2O$, übergeführt; bei weiterer Oxydation entstehen Carbocinchomeronsäure und Cinchomeronsäure [Ramsay und Dobbie[3]), Hoogewerff und van Dorp[4]), Weidel und Schmitt[5])]. Durch Salpetersäure wird Chinin zu Cinchomeronsäure, durch Chromsäure zu Chininsäure oxydirt (Skraup[6]).

Beim Erhitzen mit Aetzkali entsteht Chinolidin, $C_9H_6N(OCH_3)$ [Butlerow und Wischnegradsky[7]), Skraup[8])]; durch Chlorphosphor wird das Chinin in Chininchlorid, $C_{19}H_{20}Cl(OCH_3)N_2$, übergeführt, das durch alkoholisches Kali in Chinen, $C_{19}H_{19}(OCH_3)N_2$, umgewandelt wird (farblose, rhombische Prismen; Schmelzpunkt 81 bis 82°) (Comstock und Königs[9]).

Chinidin, $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 2^1/_2 H_2O$. Zuerst von Henry und Delondre[10]) beobachtet, findet sich in allen Chinarinden. Prismen, aus Alkohol mit 1 Mol. C_2H_6O krystallisirend. Schmelzpunkt 168°. In Wasser wenig löslich. Wird wie das Chinin durch Chlorwasser und Ammoniak intensiv grün gefärbt, und durch Chlorphosphor in Chinidinchlorid, $C_{19}H_{20}Cl(OCH_3)N_2$, umgewandelt, das beim Schmelzen mit Aetzkali Chinen, $C_{19}H_{19}(OCH_3)N_2$, bildet (siehe beim Chinin) (Comstock und Königs[9]). Verhält sich bei der Oxydation wie das Chinin [cf. Forst und Böhringer, B. (1882) **15**, 1656].

2. Opiumbasen.

In dem Opium, dem eingetrockneten Safte des Mohns, findet sich gleichfalls eine grössere Anzahl basischer Verbindungen, von denen nur die eingehender untersuchten hier aufgeführt werden sollen. Zur Geschichte der Opiumbasen vergl. S. 2 ff.; die Constitution dieser Basen ist zur Zeit, mit Ausnahme derjenigen des Papaverins, noch nicht bekannt; die Zusammensetzung der letzteren Base ist durch Untersuchungen von Goldschmiedt in allerneuester Zeit mit grosser Wahrscheinlichkeit festgestellt worden (vgl. S. 562 ff.).

---

[1]) J. pr. Ch. [2] **4**, 44 u. **8**, 279. — [2]) A. **205**, 317. — [3]) Journ. chem. Soc. **35**, 189. — [4]) B. (1877) **10**, 1036; (1879) **12**, 158; (1880) **13**, 61 u. 152; A. **204**, 90. — [5]) B. (1879) **12**, 232, 1104 u. 1146. — [6]) M. **2**, 591; **4**, 695; B. (1879) **12**, 1106. — [7]) B. (1878) **11**, 1284; (1879) **12**, 2094. — [8]) M. **3**, 557; **6**, 760. — [9]) B. (1884) **17**, 1984; (1885) **18**, 1219; (1887) **20**, 2674. — [10]) Journ. Pharm. [2] **19**, 623 u. **20**, 157.

Morphin, $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O$. Derosne[1]) theilte als erster im Jahre 1803 mit, dass er aus dem Opium ein Salz von gleichen Wirkungen wie das Opium isolirt habe. Von Séguin[2]) aber wurde zuerst im Jahre 1804 in einer der Akademie zu Paris vorgelegten Abhandlung eine *matière végéto—animale toute particulière* beschrieben, welche derselbe aus dem Opium dargestellt hatte, und Fr. W. Sertürner[3]) endlich gebührt das Verdienst, das Morphin zuerst in reinem Zustande aus dem Opium isolirt zu haben (vergl. S. 2 und 3). Die jetzt allgemein angenommene Formel des Morphins wurde von Laurent[4]) aufgestellt.

Farblose, glänzende Prismen von bitterem Geschmack. In Wasser und Alkohol schwer löslich; löslich in Alkalien. Optisch activ; linksdrehend. Starke, tertiäre Base. Die neutrale Lösung der Morphinsalze wird durch Eisenchlorid dunkelblau gefärbt; wird von concentrirter Schwefelsäure mit wenig charakteristisch röthlicher Farbe gelöst; die auf Zusatz von Salpetersäure blutroth wird; löst sich, mit Rohrzucker gemengt, in concentrirter Schwefelsäure mit purpurrother Farbe auf. Bildet den Hauptbestandtheil des Opiums. Starkes, narkotisches Gift.

Giebt mit Säuren, z. B. mit Essigsäure und Benzoësäure, Säureester: Diacetylmorphin, $C_{17}H_{17}NO(OCOCH_3)_2$ [Wright und Beckett[5]), Hesse[6])], und Benzoylmorphin (Polstorff und Brookmann[7]). Wird beim Erhitzen mit Aetzkali und Alkyljodiden in Alkyläther übergeführt, so z. B. durch Methyljodid in Codeïn (s. d.), durch Aethyljodid in Codäthylin umgewandelt. Diese Alkyläther des Morphins vermögen sich als tertiäre Basen mit Alkyljodiden zu vereinigen, und die aus diesen Ammoniumjodiden abgeschiedenen freien Basen spalten beim Erhitzen Wasser ab, und gehen in neue tertiäre Basen über, z. B.:

$$C_{17}H_{17}O(OH)(OCH_3)NCH_3.OH$$
$$= H_2O + C_{17}H_{16}O.(OH)(OCH_3)NCH_3.$$

Das hier entstehende Methocodeïn kann sich nochmals mit Alkyljodiden vereinigen, und wenn die aus diesen Ammoniumjodiden frei gemachten Basen wiederum destillirt werden, so findet ein Zerfall der Verbindung in eine Base der Fettreihe und in einen Phenanthrenabkömmling statt, z. B.:

$$C_{17}H_{16}O(OH)(OCH_3).NCH_3 . C_2H_5OH$$
$$= 2H_2O + N(C_3H_7)(C_2H_5)(CH_3)(?) + C_{14}H_7O(OCH_3).$$

Die letztere Verbindung giebt bei der Destillation mit Zinkstaub Phenanthren [v. Gerichten und Schrötter[8]), Hesse[9])].

Die hieraus sich ergebenden Beziehungen des Morphins zum Phenanthren finden eine weitere Bestätigung darin, dass beim Erhitzen des

---

[1]) Ann. chim. phys. **45**, 257. — [2]) Ibid. **92**, 225. — [3]) Trommsdorff's Journ. d. Pharm. **13**, 1, 234; **14**, 1, 47, 92; **20**, 1, 99; Gilbert's Ann. d. Phys. **55**, 56. — [4]) Journ. de Pharm. [3] **14**, 302. — [5]) Chem. Soc. Quart. Journ. [2] **13**, 15, 689. — [6]) A. **222**, 203. — [7]) B. (1880) **13**, 88 ff. — [8]) B. (1882) **15**, 1484, 2179. — [9]) A. **222**, 203.

Diacetylmorphinjodmethylates mit essigsaurem Silber und Essigsäureanhydrid neben basischen Producten ein Diacetyldioxyphenanthren, $C_{14}H_8(OCOCH_3)_2$, entsteht, sowie dass bei der Destillation mit Zinkstaub neben Ammoniak, Methylamin, Pyridin und Chinolin Phenanthren erhalten wird [O. Fischer und v. Gerichten, B. (1886) **19**, 792]. Hieraus ergiebt sich, dass das Morphin jedenfalls ein Pyridinderivat und vielleicht der Abkömmling eines Phenanthrenchinolins ist.

Beim Erhitzen mit wasserentziehenden Mitteln wird Morphin in Apomorphin, $C_{17}H_{17}NO_2$, umgewandelt; gegen Oxydationsmittel ist Morphin wenig beständig und wandelt sich oxydirt in eine neue Base, das Pseudomorphin, $C_{34}H_{36}N_2O_6$ (Oxymorphin, Oxydimorphin oder Dehydromorphin), um [Schützenberger[1]), Mayer[2]), Nadler[3]), Polstorff[4])], die auch im Opium sich findet [Pelletier und Thiboumćry[5]), Hesse[6])].

Nach den Untersuchungen von Knorr wäre das Morphin überhaupt nicht als ein Pyridinderivat anzusehen (vgl. Knorr, B. (1889) **22**, 181 und 1113; sowie auch Skraup und Wiegmann, M. **10**, 101 ff.).

Codeïn, $C_{17}H_{17}(OCH_3)(OH)NO + H_2O$. Von Robiquet[7]) 1832 im Opium entdeckt. Wird synthetisch aus dem Morphin erhalten beim Erhitzen mit Aetzkali und Methyljodid (Grimaux[8]). Farblose Octaëder oder Säulen. Schmelzpunkt 155°. In Wasser, Alkohol und Aether löslich. In Ammoniak löslich; unlöslich in Kali- oder Natronlauge. Optisch activ; linksdrehend. Stark basisch. Giftig.

Giebt mit Essigsäureanhydrid einen Monoacetyläther. Aus seiner Bildung durch Behandeln des Morphins mit Methyljodid und Aetzkali folgt, dass das Codeïn der Monomethyläther des Morphins ist:

Morphin . . . $C_{17}H_{17}NO(OH)_2$,
Codeïn . . . $C_{17}H_{17}NO(OH)(OCH_3)$.

Diese nahen Beziehungen finden auch dadurch eine weitere Bestätigung, dass das aus dem Codeïn beim Behandeln mit Salzsäure entstehende Chlorocodid, $C_{18}H_{20}ClNO_2$, welches durch Erhitzen mit Wasser in Codeïn zurückverwandelt wird, beim Erhitzen mit Salzsäure auf höhere Temperatur Apomorphin, $C_{17}H_{17}NO_2$, also eine zuerst aus dem Morphin erhaltene Base bildet (Matthiessen und Wright[9]). Ebenso wird das Codeïn auch beim Behandeln mit Schwefelsäure in Apomorphin umgewandelt (Armstrong[10]).

Bezüglich weiterer Zersetzungen des Codeïns siehe beim Morphin.

---

[1]) C. R. **46**, 598. — [2]) B. (1871) **4**, 122. — [3]) Bull. soc. chim. **21**, 326. — [4]) B. (1880) **13**, 88; (1886) **19**, 1760. — [5]) Journ. de Pharm. [2] **21**, 569; A. **16**, 49. — [6]) A. **141**, 87; Suppl. **8**, 267; **235**, 229. — [7]) Ann. chim. phys. [2] **51**, 259; A. **5**, 106. — [8]) C. R. **92**, 1140, 1228; **93**, 67, 217, 591. — [9]) A. Suppl. **7**, 364. — [10]) B. (1871) **4**, 128.

Codäthylin, $C_{17}H_{17}NO(OH)OC_2H_5 + H_2O$. Aus Morphin und Aethyljodid erhalten. Dem Codeïn ähnlich. Schmelzpunkt 83° (Grimaux[1]).

Thebaïn, $C_{19}H_{21}NO_3$. Von Thiboumery[2]) 1835 entdeckt und von Pelletier[3]) näher untersucht.

Wird aus dem wässerigen Opiumauszuge durch Kalkmilch gefällt, während Morphin in Lösung geht. Aus dem abfiltrirten und getrockneten Niederschlage wird das Thebaïn durch Ausziehen mit Alkohol gewonnen.

Silberglänzende, quadratische Blättchen oder Nadeln. Schmelzpunkt 193°. Optisch activ; linksdrehend. Stark alkalisch. Wird von concentrirter Schwefelsäure mit blutrother Farbe gelöst. Sehr starkes Gift.

Vereinigt sich mit Jodmethyl zu einem Ammoniumjodid; die daraus frei gemachte Ammoniumbase zerfällt bei höherer Destillation in Trimethylamin und eine Verbindung $C_{14}H_{12}O_3$ (Howard und Roser[3]). Die von den genannten Autoren hieraus gezogene Schlussfolgerung, dass das Thebaïn kein Pyridinabkömmling sei, weil es schon nach einmaliger Vereinigung mit Jodmethyl bei der trockenen Destillation den Stickstoff abspaltet, während die Pyridinderivate (Piperidin, Codeïn u. s. w.) dieses Verhalten erst nach zweimaliger Vereinigung mit einem Jodalkyl zeigten, bedarf jedenfalls noch sehr einer eingehenden Prüfung gegenüber der Thatsache, dass die meisten der anderen Opiumbasen unzweifelhaft als Pyridinabkömmlinge erkannt sind.

Narcotin, $C_{22}H_{23}NO_7$. Von Derosne[4]) bereits 1803 dargestellt, aber von Robiquet[5]) erst 1817 vom Morphin bestimmt unterschieden. Findet sich im freien Zustande im Opium. Wird aus dem bei der Gewinnung des Morphins erhaltenen, mit Wasser ausgezogenen Rückstande durch Behandeln mit Salzsäure gewonnen und aus der salzsauren Lösung durch kohlensaures Natron niedergeschlagen.

Farblose, perlglänzende Prismen oder platte Nadeln. Schmelzpunkt 176°. In Wasser sehr wenig löslich. Optisch activ; in neutraler Lösung linksdrehend, in saurer Lösung rechtsdrehend. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe auf, die beim Erwärmen schön dunkelviolett wird. Unlöslich in kalten Alkalien. Spaltet beim Erhitzen mit Salzsäure drei Methylgruppen ab (Matthiessen und Whrigt, A., Suppl. 7, 62).

Durch Erhitzen mit Wasser wird Narcotin in Meconin, $C_{10}H_{14}O_4$, und Cotarnin, $C_{12}H_{13}NO_3$, zerlegt. Beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure entsteht Opiansäure, $C_6H_2(OCH_3)_2(COOH)CH.O$, Meconin und Hemipinsäure, $C_6H_2(OCH_3)_2(COOH)_2$, neben Cotarnin; beim Be-

---

[1]) C. R. 92, 1140, 1228; 93, 67, 217, 591. — [2]) Journ. de Pharm. [2] 21, 565; 22, 29; A. 16, 38. — [3]) B. (1884) 17, 527 u. B. (1886) 19, 1596. — [4]) Ann. chim. phys. 45, 257. — [5]) Ann. chim. phys. [2] 5, 575.

handeln mit Schwefelsäure und Braunstein Opiansäure und Cotarnin (Wöhler[1]).

Es ist bemerkenswerth, dass dasselbe stickstofffreie Spaltungsproduct, die Hemipinsäure, auch aus dem Papaverin gewonnen wird[2]).

Cotarnin, $C_{12}H_{13}NO_3 + H_2O$. Wird durch Erhitzen von Narcotin mit verdünnter Salpetersäure neben Opiansäure erhalten:

$$\underset{\text{Narcotin}}{C_{22}H_{23}NO_7} + O = \underset{\text{Cotarnin}}{C_{12}H_{13}NO_3} + \underset{\text{Opiansäure}}{C_{10}H_{10}O_5}$$

[Wöhler[1]), Matthiessen und Forster[3])].

Farblose Prismen. In Wasser und Alkohol löslich. Löslich in Ammoniak, unlöslich in Aetzkali. Nicht giftig. Wird durch Zink und Salzsäure zu Hydrocotarnin, $C_{12}H_{15}NO_3 + \frac{1}{2}H_2O$, reducirt; giebt oxydirt Apophyllensäure, $C_8H_7NO_4$ (s. S. 138 f.). Da die Apophyllensäure ein Abkömmling der Cinchomeronsäure ist, so ist damit auch die Zugehörigkeit des Narcotins zur Pyridinreihe erwiesen.

Ueber die Natur des stickstofffreien Restes, der in dem Cotarnin mit dem Reste der Apophyllensäure verbunden, ist noch nichts mit Sicherheit bekannt.

Die Zugehörigkeit des Cotarnins zum Pyridin lässt sich auch noch auf anderem Wege beweisen. Das Cotarnin wird durch Brom in Bromcotarnin, $C_{12}H_{12}BrNO_3$, und in $C_{12}H_{12}Br_3NO_3 . HBr$ umgewandelt. Diese letztere Verbindung zerfällt beim Erhitzen in Brommethyl und in Bromtarconin:

$$C_{12}H_{12}Br_3NO_3HBr = C_{11}H_8BrNO_3 . HBr + HBr + CH_3Br.$$

Das Bromtarconin giebt bei der Destillation mit Kalk Pyridin. Bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln wird es gleichfalls in Apophyllensäure umgewandelt. Das Brom des Bromtarconins kann mithin nicht im Pyridinkern sich befinden (v. Gerichten[4]).

Das Bromtarconin kann weiter durch Erhitzen mit Wasser in zwei neue Basen: das Cupronin, $C_{20}H_{18}N_2O_6$, und das Tarnin, $C_{11}H_9NO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$, umgewandelt werden. Das Tarnin aber wird beim Erhitzen mit Kalk zu Pyridin, beim Erhitzen mit Salzsäure in Nartinsäure, $C_{20}H_{16}N_2O_6$, übergeführt, und diese giebt oxydirt eine Pyridinmonocarbonsäure (Nicotinsäure?).

Beim weiteren Behandeln des Bromtarconins mit Brom und Wasser endlich entstehen:

Cuprin, $C_{11}H_7NO_3$ oder $C_{22}H_{14}N_2O_6$; Bromapophyllensäure, $C_8H_6BrNO_4 + 2H_2O$ (dieselbe zerfällt, mit Salzsäure erhitzt, in Chlormethyl, Kohlensäure und in Pyridincarbonsäure), und Dibromapophyllin, $C_7H_5Br_2NO_2 + 2H_2O$. Die letztere Verbindung zerfällt

---

[1]) A. 50, 1. — [2]) Zum Narcotin, vgl. auch Roser, A. 245, 311 ff. und 247, 167 ff. — [3]) A., Suppl. 7, 62. — [4]) B. (1880) 13, 1635; (1881) 14, 310; A. 210, 84; 212, 166.

beim Erhitzen mit Salzsäure in Chlormethyl, Kohlensäure und β-β'-Dibrompyridin, $C_5H_3NBr_2$ (v. Gerichten[1]).

Narceïn, $C_{23}H_{29}NO_9 + 2H_2O$. Von Pelletier[2]) 1832 im Opium entdeckt.

Weisse, seideglänzende Nadeln. Schmelzpunkt (wasserfrei) 162° (Claus und Meixner[3]). In Wasser und Alkohol schwer löslich, in Aether unlöslich. Jod färbt das Narceïn blau. Wird durch Oxydationsmittel in Hemipinsäure, $C_6H_2(OCH_3)_2(COOH)_2$, übergeführt.

Bildet nach Claus und Meixner[3]) mit Kaliumpermanganat oxydirt eine Säure, $C_{15}H_{15}NO_8$, welche bei 180 bis 200° in Kohlensäure, Dimethylamin und Dioxynaphtalindicarbonsäure, $C_{12}H_8O_6$, zerfällt und die noch nicht näher untersucht ist.

Wenn daher auch ein Zusammenhang des Narceïns mit dem Pyridin zur Zeit noch nicht erwiesen ist, so lässt doch das gemeinsame Vorkommen des Narceïns mit unzweifelhaften Pyridinderivaten im Opium und das gleiche stickstofffreie Spaltungsproduct, die Hemipinsäure, welche man bei der Oxydation des Narceïns wie bei derjenigen des Narcotins und des Papaverins erhält, auch auf eine ähnliche Zusammensetzung schliessen.

3. Sparteïn, $C_{15}H_{26}N_2$.

Von Stenhouse[4]) 1851 im Besenginster, *Spartium Scoparium* L., entdeckt. Durch Ausziehen der Pflanze mit angesäuertem Wasser und Destillation der concentrirten Lösung mit Aetzkali erhalten.

Wasserhelles, dickflüssiges Oel, von anilinähnlichem Geruch und sehr bitterem Geschmack. Siedepunkt 311° (Bamberger[5]). Stark alkalisch. Verändert sich leicht an der Luft. Optisch activ; linksdrehend. Giftig. Wird durch Kaliumpermanganat zu einer Säure oxydirt, welche bei der Destillation mit Kalk Pyridin bildet [Bernheimer[6]), Bamberger[7])]; ebenso entstehen bei der Destillation mit Zinkstaub Pyridinbasen (Ahrens[8]). Damit ist der Zusammenhang des Sparteïns mit dem Pyridin erwiesen. Spaltet beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure Jodmethyl ab und geht in eine neue Base, $C_{14}H_{24}N_2$, über (Ahrens[9]).

4. Basen der Strychnosarten.

Strychnin, $C_{21}H_{22}N_2O_2$ (Regnault[10]) oder $C_{22}H_{22}N_2O_4$ (Claus und Glassner[11]). Von Pelletier und Caventou[12]) 1818 in den

---

[1]) B. (1880) 13, 1635; (1881) 14, 310; A. 210, 84; 212, 166. — [2]) Ann. chim. phys. [2] 50, 252, 262; A. 2, 274; 5, 163; 16, 47. — [3]) J. pr. Chem. 37, 1. — [4]) A. 78, 15. — [5]) A. 235, 368. — [6]) Gazz. chim. ital. 13, 451. — [7]) A. 235, 368. — [8]) B. (1887) 20, 2218. — [9]) B. (1888) 21, 825. — [10]) Ann. chim. phys. [2] 68, 113. — [11]) B. (1881) 14, 774. — [12]) Ann. chim. phys. [2] 10, 142; 26, 44; 63, 185.

St. Ignatiusbohnen, dem Samen von *Ignatia amara* L. entdeckt. Findet sich ferner auch in den Krähenaugen, den Brechnüssen, dem Samen von *Strychnos nux vomica*, in der Rinde des gleichen Baumes oder der falschen Angosturarinde, den Wurzeln von *Strychnos colubrina* L. und in der Wurzelrinde von *Strychnos Tieuté*, stets begleitet vom Brucin.

Zur Gewinnung der Basen werden die zerkleinerten Brechnüsse mit Alkohol extrahirt, die Eiweissstoffe nach Abdestillation des Alkohols durch Bleiacetat gefällt, das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt, die Basen mit Magnesia gefällt, abfiltrirt, getrocknet und mit Alkohol wieder in Lösung gebracht.

Das Strychnin krystallisirt zuerst aus und kann durch Ueberführen in die Nitrate völlig vom Brucin befreit werden (s. beim Brucin).

Vierseitige Prismen oder weisses, körniges Pulver. Schmelzpunkt 284° [Claus und Glassner[1]), Beckurts, B. (1885) **18**, 1235; 268° (Löbisch und Schoop, M. **6**, 858)]. In Wasser und Alkohol sehr schwer löslich. Optisch activ; linksdrehend. Stark basisch. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Kaliumpyrochromat prachtvoll violett gefärbt.

Wird beim Behandeln mit Chromsäure in die gleiche Säure, $C_{16}H_{18}N_2O_4$, wie das Brucin (s. d.) übergeführt. Andere Oxydationsproducte, die durch Einwirkung von Kaliumpermanganat schon von verschiedenen Forschern erhalten wurden, sind wenig untersucht. Giebt beim Erhitzen mit einer concentrirten Lösung von Aetzkali Chinolin (Gerhardt[2]); beim Schmelzen mit Aetzkali entstehen gleichfalls Chinolinbasen und Indol [Goldschmiedt[3]), Löbisch und Schoop[4])]. Beim Erhitzen mit Kalk wird *β*-Picolin und Scatol erhalten (Stoehr[5]); bei der Destillation mit Zinkstaub ein Lutidin (Magnanini[6]) und Carbazol (Löbisch und Schoop[7]). Damit ist das Vorhandensein eines Pyridin- bezw. Chinolinkernes auch im Strychnin erwiesen. Bezüglich seiner Constitution siehe Weiteres beim Brucin. Giebt mit Chlor, Schwefelsäure und Salpetersäure Substitutionsproducte [Kakostrychnin, $C_{21}H_{22}(NO_2)_3N_2O_4$] (Claus und Glassner[8]); bildet einen Benzoylester (Schützenberger[9]); enthält also eine Hydroxylgruppe, spaltet beim Erhitzen mit Salzsäure kein Chlormethyl ab wie Brucin (Shenstone[10]).

$C_{21}H_{22}N_2O_2 . HNO_3$. Nadeln. — $C_{21}H_{22}N_2O_2 . CH_3J$. Blättchen.

(Zu den Strychninderivaten vgl. auch v. Thurnlackh, M. **10**, 1 ff.)

Brucin, $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 4H_2O$. Von Pelletier und Caventou[11]) im Jahre 1819 neben dem Strychnin in verschiedenen Strychnosarten,

---

1) B. (1881) **14**, 774. — 2) A. **42**, 310; **44**, 279. — 3) B. (1882) **15**, 1977. — 4) M. **7**, 75. — 5) B. (1887) **20**, 810, 1108, 2727. — 6) Gazz. chim. ital. **12**, 444; B. (1883) **16**, 427. — 7) M. **7**, 609. — 8) B. (1881) **14**, 779. — 9) C. R. **47**, 233; A. **108**, 353. — 10) Chem. Soc. 1883, 101; 1885, 139. — 11) Ann. chim. phys. [2] **10**, 142; **12**, 113; **20**, 54; **26**, 58; **54**, 186; **63**, 176; Journ. Pharm. [2] **24**, 159.

so in den St. Ignatiusbohnen, dem Samen von *Ignatia amara* L., sowie in den Krähenaugen oder Brechnüssen, dem Samen von *Strychnos nux vomica* und in der Rinde derselben, der sogenannten falschen Angosturarinde, zuerst nachgewiesen. Findet sich ferner auch in der Wurzel von *Strychnos colubrina* und in der Wurzelrinde von *Strychnos Tieuté* Lesch. Die Zusammensetzung des Brucins, $C_{23}H_{26}N_2O_4$, wurde zuerst durch Regnault festgestellt. Die Gewinnung beider Basen aus den Brechnüssen siehe beim Strychnin. Die Trennung des Brucins vom Strychnin gründet sich darauf, dass das salpetersaure Brucin in Wasser leichter löslich ist, als das Strychninnitrat; dieses krystallisirt daher aus wässeriger Lösung zuerst aus, während das Brucin in der Mutterlauge verbleibt. Aus dem später ausgeschiedenen Nitrat wird durch Ammoniak die freie Base ausgefällt, und durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder durch Ueberführung in das in kaltem Alkohol unlösliche Oxalat nochmals gereinigt.

Wasserhelle, vierseitige Prismen oder glänzende Blättchen. Schmelzpunkt der krystallwasserhaltigen Base etwas über 100°, der wasserfreien 178°. In Wasser und Alkohol leichter löslich als Strychnin. Optisch activ; linksdrehend. Starke, einsäurige, tertiäre Base. Die freie Base sowohl wie die Salze werden durch Salpetersäure intensiv roth gefärbt; die Rothfärbung geht beim Erwärmen in Gelb über, und die darauf mit Wasser verdünnte Lösung wird durch Zinnchlorid oder Schwefelammonium schön rothviolett. Weniger giftig als Strychnin; wirkt aber wie dieses auf das Rückenmark ein, dessen Reflexaction steigernd und schliesslich Starrkrampf herbeiführend (vergl. Husemann-Hilger, Pflanzenstoffe, 2. Auflage, S. 1320).

Brucin wird durch Salpetersäure in Kakotelin, $C_{20}H_{22}N_4O_9$, umgewandelt (gelbe oder orangegelbe Krystalle) (Strecker[1]); dasselbe besitzt nach Hanssen[2]) die Zusammensetzung $C_{21}H_{22}N_4O_9$. Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung des Brucins entsteht Dinitrobrucin, $C_{23}H_{24}(NO_2)_2N_2O_4$ (amorphes, zinnoberrothes Pulver) (Claus und Röhre[3]), das sich durch Reduction in eine leicht wieder oxydirbare, nicht zu isolirende Verbindung umwandelt. Die Beobachtung Sonnenschein's[4]), dass Brucin beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure Strychnin bilde, fanden Cownley[5]), Shenstone[6]), Claus und Röhre[7]) nicht bestätigt, und führen diese Beobachtung darauf zurück, dass das von Sonnenschein untersuchte Brucin noch strychninhaltig war. Dass aber nahe Beziehungen zwischen beiden Basen obwalten, geht andererseits daraus hervor, dass Brucin und Strychnin bei der Oxydation mit Chromsäure beide in die gleiche Säure, $C_{16}H_{18}N_2O_4$, übergeführt werden (Hanssen[8]). Es muss also in beiden

---

[1]) C. R. 39, 52; A. 91, 76. — [2]) B. (1887) 20, 451; cf. auch B. (1886) 19, 520. — [3]) B. (1881) 14, 765. — [4]) B. (1875) 8, 212. — [5]) Jahresber. 1876, 828. — [6]) Jahresber. 1878, 912. — [7]) B. (1881) 14, 772. — [8]) B. (1884) 17, 2849; (1885) 18, 293, 777, 1917.

Basen eine gemeinsame Gruppe von 15 Kohlenstoffatomen, $C_{15}H_{17}N_2O_2$, enthalten sein, während das letzte Kohlenstoffatom des Oxydationsproductes durch Oxydation des mit diesem Kern verbundenen Restes, $—C_6H_4—$, beim Strychnin (oder $C_8H_8O_2$ beim Brucin) entstanden sein muss. Da nun das Brucin beim Erhitzen mit Salzsäure Chlormethyl abspaltet, nach Hanssen[1]) 1 Mol. CH_3Cl, nach Shenstone[2]) aber 2 Mol. CH_3Cl, und die hier entstehende Verbindung die Eigenschaften eines Phenols zeigt und durch Jodmethyl und Aetzkali wieder in Brucin zurückverwandelt werden kann, so kann man schliessen, dass die beiden in dem Strychnin bezw. in dem Brucin angenommenen Reste $—C_6H_4$ und $C_8H_8O_2$ sich dadurch von einander unterscheiden, dass in dem letzten zwei (OCH_3)-Gruppen enthalten sind, und dass beide Reste von Benzolkernen sich ableiten:

$$—C_6H_4 \text{ und } —C_6H_2(OCH_3)_2.$$

Ueber die Natur des hiermit verbundenen Restes $C_{15}H_{17}N_2O_2$ giebt die Einwirkung anderer oxydirender Mittel keinen weiteren Aufschluss; es findet dabei stets tiefgehender Zerfall statt. Dagegen aber lässt sich das Vorhandensein eines Pyridin- bezw. Chinolinkernes nachweisen beim Erhitzen des Brucins mit Aetzkali: es zerfällt beim Schmelzen mit Aetzkali in Pyridinbasen, Lutidine und Collidine (Oechsner de Coninck[3]); daneben lässt sich auch Tetrahydrochinolin, $C_9H_{11}N$, isoliren (Oechsner de Coninck[4]). Die erhaltenen Lutidine geben bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat bezw. Nicotinsäure, Isonicotinsäure, Cinchomeronsäure und Dipicolinsäure (?).

Endlich beobachteten Löbisch und Schoop[5]) bei der Destillation des Brucins mit Zinkstaub die Entstehung von Carbazol.

Brucin bildet gut krystallisirende Salze, von denen nur aufgeführt sei: $C_{23}H_{26}N_2O_4 . HNO_3 + 2H_2O$, vierseitige Prismen.

Methylbrucin, $C_{23}H_{26}N_2O_4 . CH_3J + 8H_2O$. Glänzende Blättchen [Claus und Röhre, B. (1881) **14**, 772 und Hanssen, B. (1884) **17**, 2267 u. (1885) **18**, 779].

In einigen Strychnosarten findet sich ferner ein sehr wenig untersuchtes, noch heftigeres Gift als Strychnin und Brucin, das

Curarin (aus *Strychnos toxifera* u. s. w.). Zuerst aus dem indianischen Pfeilgift Curari und Urari durch Roulin und Boussingault[6]) isolirt. Seine Zusammensetzung steht noch nicht fest; nach Preyer[7]) sollte dasselbe die Formel $C_{10}H_{15}N$, nach Sachs[8]) die Formel $C_{18}H_{35}N$ besitzen.

Vierseitige hygroskopische Prismen. Wird durch concentrirte Schwefelsäure und durch concentrirte Salpetersäure schön roth gefärbt. Sehr heftiges Gift.

---

[1]) B. (1884) **17**, 2266. — [2]) B. (1883) **16**, 797; (1884) **17**, 2740. — [3]) C. R. **95**, 298. — [4]) C. R. **99**, 1077; B. (1886) **19**, R. 73. — [5]) M. **7**, 609. — [6]) Ann. chim. [2] **39**, 24. — [7]) Z. 1865, 381. — [8]) A. **191**, 254.

Ob das Vorkommen des Strychnins, Brucins und Curarins in botanisch verwandten Arten und die Aehnlichkeit ihrer physiologischen Wirkung auch eine Verwandtschaft in der chemischen Zusammensetzung anzeigt, steht noch völlig dahin.

5. Berberisalkaloide.

Berberin, $C_{20}H_{17}NO_4 + 4H_2O$. Im Jahre 1826 zuerst von Chevallier und Pelletan[1]) in der Rinde von *Xanthoxylum clava Herculis* L. aufgefunden und als Xanthopikrit beschrieben; später (1835) von Büchner[2]) in *Berberis vulgaris* L., und von Bödecker[3]) in der Columbowurzel (*Cocculus palmatus* L.) 1845 nachgewiesen. Seine Identität mit Berberin wurde 1862 durch Perrins[4]) festgestellt. Das Berberin findet sich ausserdem in einer sehr grossen Anzahl von Pflanzen der verschiedensten Familien (vergl. hierzu Husemann-Hilger, Pflanzenstoffe, 2. Auflage, S. 573).

Das Berberin wird durch Behandeln der betreffenden Pflanzentheile, insonderheit der Berberiswurzeln, mit siedendem Wasser ausgezogen, der nach dem Verdunsten des Wassers hinterbleibende Rückstand mit Alkohol behandelt, und das aus der concentrirten alkoholischen Lösung sich ausscheidende Berberin zu seiner Reinigung in das Sulfat übergeführt, aus welchem die Base durch Barytwasser frei gemacht wird; die vom Baryt befreite Lösung wird sodann zur Trockne gebracht und die freie Base durch Ausziehen mit Alkohol gewonnen.

Zur Reinigung kann auch das schwer lösliche Nitrat benutzt werden. Feine, glänzende, gelbe Nadeln und Prismen. Schmelzpunkt 120°. Besitzt stark bitteren Geschmack; in Wasser und Alkohol löslich, unlöslich in Aether. Optisch inactiv.

Bezüglich der empirischen Zusammensetzung des Berberins walten noch Zweifel ob (vergl. Husemann-Hilger, Pflanzenstoffe, zweite Auflage, S. 575). Wird durch concentrirte Salpetersäure zu Berberonsäure oder Carbocinchomeronsäure, α-β-γ-$C_5H_2N(COOH)_3$, oxydirt [Weidel[5]), Fürth[6])], durch Kaliumpermanganat wird Hemipinsäure, $C_6H_2(OCH_3)_2(COOH)_2$, und eine bei 227° schmelzende, stickstoffhaltige Säure gebildet [Schmidt und Curt[7]), Schmidt und Schilbach[8])]. Giebt ferner beim Erhitzen mit Aetzkali neben zwei, nicht näher untersuchten Säuren von der Zusammensetzung $C_8H_8O_4 + H_2O$ und $C_9H_8O_5 + H_2O$ Chinolin [Hlasiwetz und v. Gilm[9]), Bernheimer[10])]; ebenso

---

[1]) Journ. de chim. méd. 2, 314. — [2]) Repert. Pharm. 52, 1 u. 56, 177 u. A. 24, 228. — [3]) A. 66, 384 u. 69, 37. — [4]) Phil. Mag. [4] 4, 99; A. 83, 276; Pharm. Journ. Transact. [2] 3, 546, 567; A. Suppl. 2, 171. — [5]) B. (1879) 12, 410. — [6]) M. 2, 416. — [7]) B. (1883) 16, 2589. — [8]) Arch. Pharm. 1887, 141. — [9]) A. 115, 45; Suppl. 2, 191; Wien. Akad. Ber. 49, 1. — [10]) Gazz. chim. ital. 13, 329; B. (1883) 16, 2685.

entsteht Chinolin beim Erhitzen mit Kalkmilch oder Bleihydroxyd (Bödecker[1]). Durch die erstere Umsetzung in eine Pyridintricarbonsäure ist jedenfalls unzweifelhaft die Zugehörigkeit des Berberins zur Pyridinreihe erwiesen.

Wird durch nascirenden Wasserstoff in Hydroberberin, $C_{20}H_{21}NO_4$ (farblose Krystalle), umgewandelt (Hlasiwetz und v. Gilm[2]), das durch Oxydationsmittel in Berberin zurückverwandelt wird. Schwaches Gift. Die physiologischen Eigenschaften siehe Husemann-Hilger, a. a. O., S. 579.

Die Salze des Berberins sind gelb gefärbt.

$C_{20}H_{17}NO_4HNO_3$. Hellgelbe Nadeln.

(Zum Berberin, vgl. auch E. Schmidt, Arch. Pharm. 1887, S. 141 bis 181, und W. H. Perkin jun., chem. Soc. 1889, I, 63 bis 90.)

Neben dem Berberin sind ferner in den Berberinwurzeln noch zwei Basen aufgefunden, das

Oxyacanthin, $C_{18}H_{19}NO_3$, durch Polex[3]) aufgefunden, und das

Berbamin, $C_{18}H_{19}NO_3$, durch Hesse[4]) entdeckt. Ueber ihre chemischen Eigenschaften und ihre etwaige Zugehörigkeit zum Berberin ist noch nichts Weiteres bekannt.

Hydrastin, $C_{21}H_{21}NO_6$. Findet sich, neben Berberin, in der Wurzel von *Hydrastis canadensis* [Perrins[5]), Mahla[6]), Power[7]), Eykman[8]), Freund und Will[9])].

Glänzende Prismen. Schmelzpunkt 135°. Optisch activ. Wird durch Kaliumpermanganat zu Opiansäure, $C_{10}H_{10}O_5$, oxydirt. Giebt beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure Opiansäure und Hydrastinin, $C_{11}H_{11}NO_2$. Bei vierstündigem Kochen mit verdünnter Salpetersäure entsteht eine Säure, $C_8H_7NO_4$ (Apophyllensäure?) (Freund und Will[9]) (vgl. auch E. Schmidt und Wilhelm, Arch. Pharm. 1888 [3] 26, 45, 329; E. Schmidt, Arch. Pharm. 1890 [3] 28, 49 ff.; 217 ff.).

---

[1]) A. 66, 384. — [2]) A. 115, 45; Suppl. 2, 191; Wien. Akad. Ber. 49, 1. — [3]) Berz. Jahresber. 17, 267. — [4]) B. (1886) 19, 3193. — [5]) Jahresber. 1862, 381. — [6]) Jahresber. 1863, 455. — [7]) Jahresber. 1884, 1396. — [8]) Rec. trav. chim. 5, 290. — [9]) B. (1886) 19, 2798 u. (1887) 20, 89.

NACHTRÄGE.

Die im Nachstehenden aufgeführten Arbeiten sind während des Druckes dieses Buches erschienen, aber im Texte nicht mehr berücksichtigt worden. Die Anordnung dieser Nachträge lehnt sich an diejenige des Buches selbst an.

Zu S. 23 ff.: Zur Kenntniss des Pyridins und seiner Beziehungen zum Chinolin, Isochinolin und den Alkaloïden. Edinger, J. pr. Ch. (1890) **41**, 341 bis 359.

Zu S. 26 ff.: Ueber die Einwirkung von Ammoniak, Isobutylamin und Anilin auf den Acetondicarbonsäureester. W. O. Emery, B. (1890) **23**, 3761 bis 3765.

Zu S. 26 bis 33: Umwandlung von Derivaten des Pentamethylens in solche des Benzols, Pyridins und Thiophens. Hantzsch, B. (1889) **22**, 2827 bis 2840.

Theoretische und experimentelle Beiträge zur Synthese von Pyridinderivaten aus Abkömmlingen des α-Pyrons. Guthzeit und Dressel, A. **262**, 89 bis 132.

Zu S. 45: Ueber das Vorkommen von Phenol und Pyridin im Braunkohlentheer. Rosenthal, Chem. Zeitg. **14**, 870.

Zu S. 48: Ueber die Reduction des Amidoazonaphtalins. Friedländer, B. (1889) **22**, 589 und 590.

Ueber die angebliche Bildung von Pyridin aus Amidoazonaphtalin. Buchka und Sprague, B. (1889) **22**, 826 bis 829.

Zu S. 58 und 59: Ueber einige Verbindungen des Pyridins. Varet, C. R. **112**, 390 bis 392.

Neue Pyridinverbindungen. Varet, C. R. **112**, 622 und 623.

Ueber Metalldiaminverbindungen (Dichlorotetrapyridinrhodiumchlorhydrat). Jörgensen, J. pr. Ch. (1889), N. F. **39**, 25 und 26.

Ueber einige Verbindungen des Pyridins mit Quecksilbersalzen. Groos, Arch. Pharm. (1890) **228**, 73 bis 78.

Zu S. 60 ff.: Ueber Betaïne von Pyridinbasen. Krüger, B. (1890) **23**, 2608 und 2609; J. pr. Ch. (1891), N. F. **43**, 271 bis 303 und 364 bis 377.

Zu S. 64 und 65: Ueber α-Picolin und α-Isobutylenpyridin. Stöhr, J. pr. Ch. (1890) **42**, 420 bis 428.

Ueber α-Picolylfurylalkin und α-Pipecolylfurylalkin. Klein, B. (1890) **23**, 2693 bis 2696.

Ueber das Oxy-α-stilbazol und einige Derivate. Butter, B. (1890) **23**, 2697 bis 2700.

Ueber m-Nitro-α-stilbazol, seine Reductionsproducte und über Anisilidenpyridylalkin. Schuftan, B. (1890) **23**, 2716 bis 2719.

Ueber α-Picolyläthylalkin und einige seiner Derivate. Matzdorff. B. (1890) **23**, 2709 bis 2713.

Zu S. 65 ff.: Ueber 2 β-Picoline, die Constitution des Pyridins und des Benzols. Ladenburg, B. (1890) **23**, 2688 bis 2693.

Ueber Trimethylenimin und eine neue Synthese der β-Picoline. Ladenburg und Sieber, B. (1890) **23**, 2727 bis 2731.

Ueber das β-Methylpyridin und die Isomerieverhältnisse in der Pyridinreihe. Stöhr, B. (1890) **23**, 3151 bis 3157.

Ueber β-Picolin. Ladenburg, B. (1890) **23**, 3555 und 3556.

Ueber das β-Picolin und die Isomerieverhältnisse in der Pyridinreihe (Entgegnung). Stöhr, B. (1891) **24**, 582 und 583.

Synthetische Pyridinbasen der β-Reihe (β-Picolin, und β-Aethylpyridin). C. Stöhr, J. pr. Ch. (1891), N. F. **43**, 153 bis 156.

Ueber eine neue Classe von organischen Basen (aus Glycerin und Ammoniaksalzen). C. Stöhr, J. pr. Ch. (1891), N. F. **43**, 156 bis 160.

Zu S. 70 bis 72: Ueber ein neues Lutidin. Dürkopf und Göttsch, B. (1890) **23**, 1113 und 1114.

Zu S. 75 ff.: Ueber β'-Aethyl-α-stilbazol und einige seiner Derivate. Plath, B. (1889) **22**, 1057 bis 1063.

Zu S. 79 bis 81: Ueber Pyridinderivate aus Propionaldehydammoniak und Propionaldehyd. Dürkopf und Göttsch, B. (1890) **23**, 685 bis 693 und ibid. 1110 bis 1112.

Zu S. 81: Ueber die Einwirkung von Ammoniumformiat auf Aceton. R. Leuckart, J. pr. Ch. (1890) **41**, 337 bis 340.

Zu S. 85 bis 88: Notiz zur Darstellung von Mono- und Dibrompyridin. Blau, M. **10**, 372 bis 374.

Zu S. 114 und 115: Ueber die trockene Destillation von pyridincarbonsauren Salzen. I. Destillation von picolinsaurem Kupfer. Blau, M. **10**, 375 bis 388.

Zu S. 114 ff.: Studien über stickstofffreie, aus den Pyridincarbonsäuren entstehende Säuren. Weidel, M. (1890) **11**, 501 bis 525.

Zu S. 127: Phenyltrichlorpyridoncarbonsäure. Zincke, B. (1890) **23**, 1337.

Zu S. 129 und 130: Zur Constitution des Citrazinamids. Ruhemann, B. (1890) **23**, 831 und 832 [vgl. auch Lovén, B. (1889) **22**, 3054, Anm. 1].

Zu S. 131 bis 142: Zur Kenntniss der Orthodicarbonsäuren des Pyridins. Goldschmiedt und Strache, M. (1889) **10**, 156 bis 160, und Strache, M. (1890) **11**, 133 bis 148.

Brompyridindicarbonsäure. Claus und Collischonn, B. (1886) **19**, 2767.

Brompyridindicarbonsäure (aus Bromisochinolin durch Oxydation erhalten). Edinger und Bossung, J. pr. Ch. (1891), N. F. **43**, 194.

Zu S. 159 bis 162: Synthesen von Alkoholsäuren der Pyridinreihe. Einhorn, B. (1890) **23**, 219 bis 224.

Zu S. 162: Ueber das β-Methyl-Pyridylketon. Engler und Kiby, B. (1889) **22**, 597 bis 599.

Zu S. 166 f.: Ueber Piperideïn und Dipiperideïn. Lellmann und Schwaderer, B. (1889) **22**, 1318 bis 1336.

Ueber die Polymerisation von Verbindungen, welche unter einander doppelt gebundene Kohlenstoffatome enthalten. Lellmann, B. (1889) **22**, 1337 und 1341.

Zu S. 173 bis 176: Ueber die Darstellung optisch activer Tropasäure und optisch activer Atropine. Ladenburg und Hundt, B. (1889) **22**, 2590 bis 2592.

Zu S. 177 und 178: Ueber die Umwandlung des Tropidins in Tropin. Ladenburg, B. (1890) **23**, 1780 und 1781 und ibid. 2225.

Zur Kenntniss des Tropidins. Einhorn, B. (1890) **23**, 2889 bis 2894.

Zu S. 179: Ueber Tropinsäure und die Oxydation des Linksecgonins, Rechtsecgonins und Tropins. Liebermann, B. (1891) **24**, 606 bis 617.

Zu S. 179 f.: Ueber die Coniceïne. Lellmann, B. (1889) **22**, 1000 bis 1004.

Ueber γ-Coniceïn, Conyrin und inactives Coniin. Lellmann und Müller, B. (1890) **23**, 680 bis 684.

Ueber die Coniceïne. Lellmann, B. (1890) **23**, 2141 und 2142.

Ueber die Coniceïne. Lellmann, A. **259**, 193 bis 208.

Zu S. 182 bis 185: Ueber ein Nebenalkaloïd des Cocaïns, das Isatropylcocaïn. Liebermann, B. (1888) **21**, 2342 bis 2355.

Ueber eine neue technische Darstellungsart und theilweise Synthese des Cocaïns. Liebermann und Giesel, B. (1888) **21**, 3196 bis 3202.

Ueber Cinnamylcocaïn. Liebermann, B. (1888) **21**, 3372 bis 3376.

Weitere Untersuchungen über das Cocaïn. Einhorn, B. (1888) **21**, 3029 bis 3044.

Ueber die Einwirkung von Säurechloriden auf den salzsauren Ecgoninmethylester. Einhorn und Klein, B. (1888) **21**, 3335 bis 3338.

Ueber ein metameres Cocaïn und seine Homologen. Einhorn, B. (1888) **21**, 3441 bis 3443.

Verfahren zur Ueberführung der amorphen Basen der Cocablätter in Ecgonin und Benzoylecgonin. Liebermann und Giesel, D. R.-P., Cl. 12, Nr. 47602 vom 14. August 1888.

Verfahren zur Darstellung von Oxydationsproducten des Benzoylecgonins und des Ecgonins, genannt Cocaylbenzoyloxyessigsäure und Cocayloxyessigsäure. C. F. Böhringer und Söhne in Waldhof bei Mannheim, D. R.-P., Cl. 12, Nr. 48274 vom 9. October 1888.

Verfahren zur Darstellung von Alkaloïden aus den Estern des Ecgonins durch Einführung von Säureradicalen in die letzteren. C. F. Böhringer u. Söhne in Waldhof bei Mannheim, D. R.-P., Cl. 12, Nr. 47713 vom 3. November 1888.

Verfahren zur Darstellung von Cocaïnhalogenalkylen. C. F. Böhringer u. Söhne in Waldhof bei Mannheim, D. R.-P., Cl. 12, Nr. 48273 vom 9. October 1888.

Ueber einige weitere Cocaïne. Liebermann, B. (1889) **22**, 130 bis 133.

Ueber das Vorkommen von Zimmtsäure unter den Spaltproducten von Rohcocaïnen. Frankfeld, B. (1889) **22**, 133 und 134.

Zur Kenntniss der Nebenalkaloïde des Cocaïns. Einhorn, B. (1889) **22**, 399 bis 402.

Zur Kenntniss der Cocabasen. Hesse, B. (1889) **22**, 665 bis 671.

Zur Geschichte der Cocabasen. Liebermann, B. (1889) **22**, 672 bis 675.

Ueber Hygrin. Liebermann, B. (1889) **22**, 675 bis 679.

Synthese des δ- und γ-Isatropylcocaïns. Liebermann und Drory, B. (1889) **22**, 680 bis 683.

Zur Constitution des Ecgonins. Stöhr, B. (1889) **22**, 1126 bis 1129.

Die Ueberführung des Anhydroecgonins in Pyridin. Einhorn, B. (1889) **22**, 1362 bis 1368.

Notiz über Ecgonin und Anhydroecgonin. Einhorn, B. (1889) **22**, 1495.

Ueber das Cinnamylcocaïn der Cocablätter. Liebermann, B. (1889) **22**, 2661 und 2662.

Ueber die Isozimmtsäure, eine in Nebenalkoïden des Cocaïns vorkommende Säure. Liebermann, B. (1890) **23**, 141 bis 156.

Ueber Rechtscocaïn. Einhorn und Marquardt, B. (1890) **23**, 468 bis 474.

Ueber ein Nebenproduct der technischen Cocaïnsynthese. Liebermann und Giesel, B. (1890) **23**, 508 bis 512.

Ueber ein Nebenproduct der Cocaïnsynthese. Liebermann und Giesel, B. (1890) **23**, 926 bis 929.

Zur Kenntniss des Rechtscocaïns und der homologen Alkaloïde. Einhorn und Marquardt, B. (1890) **23**, 979 bis 988.

Ueber die Beziehungen des Cocaïns zum Atropin. Einhorn, B. (1890) **23**, 1338 bis 1344.

Ueber die Oxydation von Ecgonin. Liebermann, B. (1890) **23**, 2518 bis 2522.

Ueber den Dihydrobenzaldehyd (aus Anhydroecgonindibromid). Eichengrün und Einhorn, B. (1890) **23**, 2870 bis 2887.

Notiz über das Anhydroecgoninhydrobromid. Eichengrün und Einhorn, B. (1890) **23**, 2888.

Cinnamylcocaïn in Cocablättern. Paul und Cownley, Pharm. Journ. Transact. **20**, 166.

Charakteristische Reaction des Cocaïns. Ferreira de Silva, C. R. (1890) **111**, 348.

Ueber einige Rechtscocaïne. Deckers und Einhorn, B. (1891) **24**, 7 bis 12.

Eine neue Reaction des salzsauren Cocaïns. Schell, Elsass-lothr. Journ. d. Pharmacie (1891) 8, und Zeitschr. f. analyt. Chem. (1891) 264.

Zu S. 185 ff.: Ueber einige Piperidinbasen. Lellmann und Büttner, B. (1890) **23**, 1383 bis 1388.

Ueber β-Methylpiperidinbasen. Lellmann und Büttner, B. (1890) **23**, 1388 bis 1390.

Verfahren zur Darstellung von Indaminen, Indophenolen und Farbstoffen der Safranin- und Methylenblaugruppe aus p-Amidophenylpiperidin. E. Lellmann, D. R.-P., Cl. 22, Nr. 46938 vom 3. Juli 1888.

Ueber Piperylbiguanid. Bamberger, B. (1891) **24**, 605.

Ueber Truxillsäurepiperidide und über Truxillpiperididsäuren. Herstein, B. (1889) **22**, 2261 bis 2265.

Ueber Isatinblau, einen aus der Verbindung von Isatin und Piperidin entstehenden Farbstoff. Schotten, B. (1891) **24**, 1366 bis 1373.

Zu S. 185 bis 211: Ueber die Piperidincarbonsäuren. Ladenburg, B. (1891) **24**, 640 bis 643.

Zu S. 192 ff.: Synthese sauerstoffhaltiger Pyridin- und Piperidinbasen. Ladenburg, B. (1889) **22**, 2583 bis 2590.

Ueber das Methyläthylpyridylalkin, $C_5H_3N \,.\, CH_2CH_2OHC_2H_5$. Prausnitz, B. (1890) **23**, 2725 und 2726.

Zu S. 196: Synthese der Homopiperidinsäure und der Piperidinsäure. Gabriel, B. (1890) **23**, 1767 bis 1773.

Ueber einige Derivate der Homopiperidinsäure. Aschan, B. (1890) **23**, 3692 bis 3701.

Zu S. 202: Ueber die Oxydation des α-Pipecolins. Bunzel, B. (1889) **22**, 1053 bis 1057.

Zu S. 203: Physiologische Wirkungen der Lupetidine und verwandter Körper und deren Beziehungen zu ihrer chemischen Constitution. Gürber, Chem. Centr. (1891) **1**, 232; und Gaule, ibid. 235.

Zu S. 205 und 206: Nachtrag zu der Mittheilung über die Synthese der activen Coniine. Ladenburg, B. (1889) **22**, 1403 und 1404.

Zu S. 209: Versuch einer Synthese des Conydrins. Alexander, B. (1890) **23**, 2714 und 2715.

Zu S. 216 ff.: Ueber methylirte Dipyridyle. Heuser und Stöhr, J. pr. Ch. (1890) **42**, 429 bis 440.

Zu S. 221 ff.: Ueber Nicotin. Pinner und Wolffenstein, B. (1891) **24**, 61 bis 67.
Zur Constitution des Nicotins. Blau, B. (1891) **24**, 326 bis 329.
Ueber Nicotin. Pinner und Wolffenstein, B. (1891) **24**, 1373 bis 1377.

Zu S. 226 ff.: Pyridinabkömmlinge aus Anilidobrenzweinsäure und aus diesen entstehende Pyrrolderivate. Reissert, B. (1890) **23**, 542 bis 553.
Ueber das vermeintliche N-Phenyl-α-keto-γ-oxy-β-α_1-dimethyl-β-anilido-α_1-tetrahydropyridincarbonsäurelacton, ein Beitrag zur Kenntniss von β-Anilidobrenzweinanil. Anschütz, A. **261**, 138 bis 151.

Zu S. 227: Berichtigung über α-α'-Diphenylpyridin. Doebner und Kuntze, A. **252**, 349 und 350.

Zu S. 235 ff.: Ein Uebergang von der Cumarsäurereihe in die Chinolinreihe. v. Miller und Kinkelin, B. (1889) **22**, 1716 bis 1718.
Ueber Chinolinringbildung, ein Beitrag zur Benzoltheorie. Marckwald, B. (1890) **23**, 1015 bis 1025.

Zu S. 245: Gesetzmässigkeiten bei der Oxydation von Chinolinderivaten. v. Miller, B. (1890) **23**, 2252 bis 2273.
Oxydation des Chinolins durch Chamäleon. Golenkin und Klepikow, Journ. der russ. phys. chem. Gesellsch. (1890) **1**, 535 bis 548, und B. (1891) **24**, R. 270.

Zu S. 247: Ueber die Einwirkung von Chlorzink auf Methylacetanilid: Pictet und Fert, B. (1890) **23**, 1903 und 1904.

Zu S. 248: Ueber einige Metallochinolide und Chinolindoppelsalze. Borsbach, B. (1890) **23**, 431 bis 440.
Ueber die Einwirkung des Chinolins auf Kupfervitriol. Borsbach, B. (1890) **23**, 924 und 925.

Zu S. 251 ff.: Ueber einige Derivate der Toluchinoline und des Metaxylochinolins. Nölting und Trautmann, B. (1890) **23**, 3654 bis 3683.

Zu S. 252 ff.: Ueber die Einwirkung von Chlorzink auf Aethylacetanilid. Pictet und Bunzel, B. (1889) **22**, 1847 bis 1850.

Condensation von Paranitrobenzaldehyd mit Chinaldin. Bulach, B. (1889) **22**, 285 bis 290.

Zu S. 254: Condensation von m-Nitrobenzaldehyd mit Chinaldin. Wartanian, B. (1890) **23**, 3644 bis 3653.

Zu S. 256: Ueber die Bildung von Lepidinderivaten aus Chinen und Cinchen. W. Königs, B. (1890) **23**, 2669 bis 2679.

Ueber einige Substitutionsproducte des Lepidins. Busch und W. Königs, B. (1890) **23**, 2679 bis 2688.

Zu S. 260: Ueber das sogenannte Metatoluchinaldin. Rist, B. (1890) **23**, 3483 bis 3487.

Zu S. 276 bis 281: Zur Kenntniss des γ-Bromchinolins. Claus und Decker, J. pr. Ch. (1889), N. F. **39**, 301 bis 314.

Zur Kenntniss der Dibromchinoline. Claus und Geisler, J. pr. Ch. (1889), N. F. **40**, 375 bis 382.

Ueber o-m-Dibromchinolin und einige Derivate des m-Bromchinolins und des ana-Bromchinolins. Claus und Vis, J. pr. Ch. (1889), N. F. **40**, 382 bis 387.

Zur Kenntniss der Tribromchinoline. Claus und Heermann, J. pr. Ch. (1890), N. F. **42**, 327 bis 346.

Ueber gebromte Derivate des Chinolins. Claus und Welter, J. pr. Ch. (1889), N. F. **40**, 387 bis 395 und ibid. (1890) **42**, 233 bis 247.

Ueber α-Bromchinolin. Claus und Pollitz, J. pr. Ch. (1890) **41**, 41 bis 48.

Ueber die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Monobromchinoline: Bromcarbostyrile und Dibromchinoline. A. Welter, J. pr. Ch. (1891), N. F. **43**, 497 bis 504.

Zu S. 288: Constitution der sogenannten β-Chinaldinsulfonsäure. Richard, B. (1890) **23**, 3488 bis 3490.

Zu S. 289 f.: Zur Kenntniss der Bromchinolinsulfosäuren. Claus, J. pr. Ch. (1889), N. F. **40**, 444 bis 447.

Sulfonsäuren des γ-Bromchinolins. Claus und Schmeisser, J. pr. Ch. (1889), N. F. **40**, 447 bis 454.

Sulfonsäuren des ana-Bromchinolins. Claus und Würtz, J. pr. Ch. (1889), N. F. **40**, 454 bis 460.

Ueber p-Bromchinolin-o-sulfonsäure und ana-Nitro-p-bromchinolin. Claus und Zuschlag, J. pr. Ch. (1889), N. F. **40**, 460 bis 464.

Zu S. 298 f.: Säurederivate des Orthoamidochinolins. Kyritz, Arch. Pharm. (1890) **228**, 362 bis 373.

Zu S. 304 ff.: Ueber Alkylirung von o-Oxychinolin. Lippmann und Fleissner, M. **10**, 665 bis 672.

Zur Kenntniss einiger Derivate des o-Oxychinolins. Lippmann und Fleissner, M. **10**, 794 bis 797.

Ueber die Halogenalkylate von o-Oxychinolin und p-Oxychinolin. Claus und Howitz, J. pr. Ch. (1890) **42**, 222 bis 232.

Zu S. 306 f.: Ueber die Halogenalkylate des p-Oxychinolins und die aus ihnen durch Einwirkung von Alkalien entstehenden quaternären Ammoniumhydroxyde. A. Claus und Howitz, J. pr. Ch. (1891), N.F. **43**, 505 bis 530.

Zu S. 313: Ueber Chinolindioxime. v. Kostanecki und Reicher, B. (1891) **24**, 156 bis 159.

Ueber Chinolin-p-methenylamidoxim und Abkömmlinge desselben. Biedermann, B. (1889) **22**, 2761 bis 2767.

Zu S. 311 f.: Ueber das Kynurin. Skraup, M. **10**, 726 bis 731.

Zu S. 320 f.: Ueber Oxychinolinsulfonsäuren. Lippmann und Fleissner, M. **10**, 798 bis 804.

Ueber o-Oxychinolin-ana-sulfonsäure. Claus und Posselt, J. pr. Ch. (1890) **41**, 32 bis 41.

Ueber p-Oxychinolinsulfonsäure. Claus und Posselt, J. pr. Ch. (1890) **41**, 158 bis 160.

Zu S. 321: Ueber die Färbeeigenschaften der Nitrosooxychinoline. v. Kostanecki, B. (1891) **24**, 150 bis 156.

Zu S. 326 ff.: Ueber Chinolinderivate aus Orthonitrobenzoylmalonsäureester. Bischoff, A. **251**, 360 bis 384.

Zu S. 345 ff.: Ueber die Einwirkung des Acetons auf Ortho- und Paraamidophenol. Engler und Bauer, B. (1889) **22**, 209 bis 215.

Dioxymethylenchinaldin. Haber, B. (1891) **24**, 623 und 624.

Zu S. 358 ff.: Ueber o-p-Dimethylchinolin-(Py)-α-aldehyd. Panajotow, B. (1890) **23**, 1471.

Ueber den Py-1-Chinolylessigsäurealdehyd, $C_9H_6N{-}CH_2{-}CHO$. Carlier und Einhorn, B. (1890) **23**, 2894 bis 2897.

Zu S. 370: Einige Piperonalderivate (Aethylamidopiperonylcarbonsäureanhydrid). Perkin, J. chem. Soc. 1891, 150 ff.

Zu S. 388: Ueber α-Cinnamenylcinchoninsäure und α-γ-Chinolindicarbonsäure. Doebner und Peters, B. (1889) **22**, 3006 bis 3011.

Zu S. 403 ff.: Verfahren zur Darstellung des p-Methoxydioxydihydrochinolins und der als Ausgangsproduct dienenden o-Nitro-m-methoxyphenylmilchsäure. Einhorn, D. R.-P., Cl. 12, Nr. 55119.

Ueber Paramethoxydioxydihydrochinolin und einen neuen Fall stereochemischer Isomerie. Eichengrün und Einhorn, B. (1890) **23**, 1489 bis 1494.

Ueber das B-3-Methoxy-py-1-3-dioxy-2-3-dihydrochinolin. Eichengrün und Einhorn, A. **262**, 133 bis 181.

Zu S. 407 ff.: Ueber die Bildung von Farbstoffen aus Tetrahydrochinolin. Lellmann und Boye, B. (1890) **23**, 1374 bis 1383.

Ueber einige Benzoylderivate des Piperidins, Tetrahydrochinolins und Pyridins, sowie über eine neue Bildungsweise der Benzylenimide. Lellmann und Pekrun, A. **259**, 40 bis 61.

Ueber die Oxydation hydrirter Pyridinbasen. 1. Die Ueberführung des Tetrahydrochinolins in Isatin. Schotten, B. (1891) **24**, 772 bis 775.

Zur Kenntniss der hydrirten Chinolinderivate. Srpek, M. **10**, 701 bis 720.

Zu S. 502 ff.: Ueber Carbonsäuren des α- und β-Phenylenpyridinketons als Oxydationsproducte von Naphtochinolinderivaten. Doebner und Peters, B. (1890) **23**, 1228 bis 1242.

Zu S. 510: Ueber Phenanthridin. Pictet und Ankersmit, B. (1889) **22**, 3339 bis 3344.

Zu S. 510 ff.: Verfahren zur Darstellung eines gelben Acridinfarbstoffes aus Formaldehyd und m-Toluylendiamin. A. Leonhard u. Co. in Mühlheim in H., D. R.-P., Cl. 12, Nr. 52324 vom 27. Juni 1889.

Vorläufige Untersuchung über eine neue Classe von Acridinen. Ueber das ms-Phenylcarbazocridin. Bizzari, Gazz. chim. **20**, 407 bis 417, und B. (1890) **23**, R. 562 und 563.

Zu S. 534: Neuerung in dem Verfahren zur Ueberführung von Alizarinblau in eine lösliche Verbindung. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh., D. R.-P., Cl. 22, Nr. 54390 vom 30. April 1890 (zweiter Zusatz zum D. R.-P. Nr. 17695).

Zu S. 536: Alizarinindigblau, Synthese desselben. R. E. Schmidt, J. pr. Ch. (1891) **43**, 241 und 242, und Patentanmeldung 4898 der Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co., eingereicht 25. Juli 1890.

Zu S. 538: Ueber Julole, eine neue Classe stickstoffhaltiger, condensirter Verbindungen. Reissert, B. (1891) **24**, 841 bis 856.

Ueber Aldehydblau. Gattermann und Wichmann, B. (1889) **22**, 227 bis 236.

Verfahren zur Darstellung von Chinolin- und Pyridinderivaten des Rosanilins. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh., D. R.-P., Cl. 22, Nr. 49008 vom 11. April 1889.

Zu S. 538 ff.: Zur Kenntniss der Substitutionsproducte des Isochinolins (Bromisochinoline). Edinger und Bossung, J. pr. Ch. (1891), N. F. **43**, 190 bis 200.

Zu S. 564: Zur Kenntniss der Papaverinsäure und Pyropapaverinsäure. Goldschmiedt und Strache, M. **10**, 692 bis 700.

Zu S. 564 f.: Ueber die Einwirkung von Kalilauge auf Alkylhalogenverbindungen des Papaverins. Goldschmiedt, M. **10**, 673 bis 691.

Ueber die durch Kali aus den Halogenalkylaten des Papaverins entstehenden Basen. Claus, J. pr. Ch. (1889), N. F. **40**, 465 bis 479.

Zu S. 566: Zur Kenntniss des Papaverolins. Krauss, M. (1890) **11**, 350 bis 362.

Zu S. 568 ff.: Verbindungen der Alkaloïde mit Ferrocyanwasserstoffsäure. Beckurts, Arch. Pharm. (1890) **228**, 347 bis 352.

Zu S. 568 bis 570: Ueber Oxydationsproducte des Chinoïdins. Strache, M. **10**, 642 bis 646.

Zur Constitution der Chinaalkaloïde (II. Mittheilung). Das Chinin. Skraup, M. (1889) **10**, 39 bis 50.

Zur Constitution der Chinaalkaloïde (III. Mittheilung). Das Cinchonidin. Schniderschitsch, M. (1889) **10**, 51 bis 64.

Zur Constitution der Chinaalkaloïde (IV. Mittheilung). Das Chinidin. Würstl, M. (1889) **10**, 65 bis 72.

Zur Constitution der Chinaalkaloïde (V. Mittheilung). Skraup und Würstl, M. (1889) **10**, 220 bis 230.

Einige Bemerkungen über Chinin, Cinchonidin und Isomere derselben. Hesse, A. **258**, 133 bis 144.

Ueber Isocinchonin. Hesse, A. **260**, 213 bis 226.

Untersuchungen über das Cinchonamin, ein neues Alkaloïd der Chinarinde. Arnaud, Ann. chim. phys. [6] **19**, 93 bis 131.

Zu S. 570: Seltene Opiumbasen; Tritopin, ein neues Opiumalkaloïd. Kauder, Arch. Pharm. (1890) **228**, 419 bis 431.

Zu S. 571: Ueber einige Derivate des Morphins. Danckwortt, Arch. Pharm. (1890) **228**, 572 bis 595.

Zu S. 572: Ueber das Codeïnmethyljodid. Skraup und Wiegmann, M. **10**, 732 und 733.

Zu S. 574: Untersuchungen über das Narcotin. Roser, A. **249**, 156 bis 168; und ibid. 169 bis 172; A. **254**, 334 bis 358; und ibid. 359 bis 368.

Zu S. 575: Zur Kenntniss des Sparteïns. F. B. Ahrens, B. (1891) **24**, 1095 bis 1097.

Zu S. 575 und 576: Werthbestimmung der Semina Strychni und deren Präparate. Beckurts und Holst, Arch. Pharm. (1890) **228**, 330 bis 347.

Zur Kenntniss des Strychnins. Beckurts, ibid. 313 bis 325.

Ueber Strychnin I, Tafel B. (1890) **23**, 2731 bis 2739.

Ueber Strychnin. Stöhr, J. pr. Ch. (1890) **42**, 399 bis 415.

Zu S. 576 und 577: Ueber Brucin. Berend und Stöhr, J. pr. Ch. (1890) **42**, 415 bis 420.

Zur Kenntniss des Brucins. Beckurts, Arch. Pharm. (1890) **228**, 326 bis 330.

Zu S. 579 f.: Ueber Berberisalkaloïde. Ernst Schmidt, Arch. Pharm. **228**, 596 bis 604.

Ueber Berberin und Hydroberberin. Gaze, Schreiber und Stubbe, Arch. Pharm. **228**, 604 bis 662.

Ueber Berberin. Perkin jun., Journ. Chem. Soc. (1890) **1**, 991 bis 1106.

Zu S. 580: Zur Kenntniss des Hydrastins, IV. Freund, B. (1889) **22**, 456 bis 459; desgl. V. ibid. 1156 bis 1160; desgl. VI und VII. Freund und Lachmann, ibid. 2322 bis 2339.

Zur Kenntniss des Hydrastins. Freund und Rosenberg, B. (1890) **23**, 404 bis 415; desgl. (IX). Freund und Heim, ibid. 2897 bis 2910; desgl. (X). Freund und Philips, ibid. 2910 bis 2917.

Ueber Berberisalkaloïde (Hydrastin). E. Schmidt und Kerstein, Arch. Pharm. (1890) **228**, 49 bis 73; desgl. E. Schmidt, ibid. 217 bis 221 und 596 bis 604.

Ueber Alkylhydrastine und deren Derivate. F. Schmidt, Arch. Pharm. (1890) **228**, 221 bis 257.

Zu S. 580: Ueber das Cytisin. Buchka und Magalhaes, B. (1891) **24**, 253 bis 260.

(Abgeschlossen: 15. Mai 1891.)

AUTORENREGISTER.

A.

B.

C.

G.

H.

L.

S.

Z.

ALPHABETISCHES SACHREGISTER.

A.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

I.

J.

K.

L.

M.

N.

O.

R.

S.

T.

V.

X.

Berichtigungen.

Seite 3, Zeile 16 v. u. statt: Moissner lies: Mein.

„ 28, „ 3 v. o. statt: „Kein Beweis gegen die Unrichtigkeit“ lies: „Kein Beweis für die Unrichtigkeit“.

„ 50, „ 6 v. u. statt: „Jahresber. **13**“ lies: „Jahresber. **1860**“.

„ 59, „ 2 v. u. statt: „B. (1885) **18**“ lies: „B. (1881) **14**“.

„ 65, „ 12 v. o. statt: „s. S. **202**“ lies: „s. S. **205**“.

„ 70, „ 8 v. u. statt: „Conrad und Guthzeit“ lies: „Conrad und Epstein“.

„ 78, „ 3 v. o. statt: „Oxyäthylaldehydin“ lies: „Oxyäthylaldehydinchlorid“.

„ 99, „ 2 v. o. statt: „$C_5H_2(OH)NCOOH$“ lies: „$C_5H_2(OH)N(COOH)_2$“.

„ 116, „ 3 v. u. statt: „J. pr. Ch. (N. F.) **19**“ lies: „J. pr. Ch. (N. F.) **29**“.

„ 120, „ 10 v. u. statt: „Ann. di chim. 1882 [13]“ lies: „Ann. di chim. 1882, pag. 13“.

„ 135, „ 2 v. u. statt: „B. (1887) 14“ lies: „B. (1881) 14“.

„ 142, „ 2 v. u. statt: „A. **214**“ lies: „A. **204**“.

„ 146, „ 16 v. u. statt: „$C_5HN(COOH)_4 + H_2O$“ lies: „$C_5HN(COOH)_4 + 2H_2O$.

„ 180, „ 19 v. u. statt: „$C_8H_{15}(CH_3)_2NOCH_3Cl$“ lies: „$C_8H_{15}(CH_3)_2NOCH_3J$“.

„ 186, „ 3 v. u. statt: „Ibid. 513“ lies: „B. (1884) 17, 513“.

„ 200, „ 3 v. u. statt: „Schmelzpunkt **190°**“ lies: „Schmelzpunkt **90°**“.

„ 200, „ 1 v. u. statt: „(1882) 15, **428**“ lies: „(1882) 15, **426**“.

„ 218, „ 14 v. o. statt: „$C_{12}H_{13}Br.N.2HBr$?“ lies: „$C_{12}H_{13}BrN_2.2HBr$?“

„ 237, „ 5 v. u. statt: „aus Malonsäureester“ lies: „aus Malonsäure“.

„ 272, „ 2 v. o.: „$C_9H_5Cl_2N$“ ist zu streichen.

„ 281, „ 10 v. o. statt: „Py-α-Methyl-β-chlorchinolin“ lies: Py-α-Methyl-β-bromchinolin“.

„ 297, „ 12 v. o. statt: „B-Anabromchinoline“ lies: „B-Anabromnitrochinoline“.

„ 368, „ 10 v. u. statt: „β-Oxycinchoninsäure“ lies: „α-Oxycinchoninsäure“.

„ 497, „ 13 v. o. statt: „Py-α-Furfurvinylchinaldin“ lies: „Py-α-Furfurvinylchinolin.“



